



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

**Ghiat Marwa
Hariz Khadidja**

Sur le thème

Influence des conditions opératoires sur la récupération du La (III) et Ni(II) par nanofiltration

Soutenu publiquement le 06 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BENYAHIA Nacera

Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Mme MESLI Meryem

MCB

Professeur

MCB

C.U. de Maghnia

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Présidente

Encadrant

Examinatrice

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Partie théorique

Chapitre I : Métaux

I. Les terres rares	4
I.1. Applications des terres rares	4
I.2. Extraction et traitement des terres rares	5
I.3. Toxicité des terres rares	5
I.4. Le Lanthane	5
I.4.1. Généralités	5
I.4.2. Propriétés du lanthane	6
I.4.3. Utilisation du lanthane.....	6
I.4.4. Toxicité.....	7
II. Métaux de transition	8
II.1. Propriétés	8
II.2. Application	8
II.3. Extraction.....	9
II.4. Toxicité.....	9
II.5. Nickel	9
II.5.1. Propriétés.....	9
II.5.2. Utilisation	10
II.5.3. Toxicité	10

Chapitre II :Procédés membranaires

I. Introduction.....	13
II. Histoire de technique membranaire	13
III. Généralité sur procédé membranaires	13
III.1. Avantages	14
III.2. Inconvénients.....	14
IV. Définition de membrane.....	14
V. Classification des membranes	15
V.1. Classification d'après le mécanisme de séparation	15
V.1.1. Les membranes poreuses	15
V.1.2. Les membranes non poreuses	16
V.2. Classification d'après la géométrie des membranes.....	16

V.2.1. Modules à plaques.....	16
V.2.2. Modules tubulaires.....	16
V.2.3. Membranes spiralées.....	17
V.2.4. Modules à fibres Creuses.....	17
VI. Procédé membranaire.....	18
VI.1. Microfiltration (MF).....	18
VI.2. Ultrafiltration (UF).....	18
VI.3. Osmose inverse (OI).....	18
VI.4. Nanofiltration (NF).....	19
VI.4.1. Historique.....	19
VI.4.2. Définition.....	19
VI.4.3. Types de membranes.....	20
VI.4.4. Application de nanofiltration.....	21
VII. Principe de séparation membranaire.....	21
VII.1. Filtration frontale (Dead, end).....	21
VII.2. Filtration tangentielle (cross flow).....	21
VIII. Grandeurs Caractéristiques des membranes.....	22
VIII.1. Caractéristiques physiques.....	22
VIII.1.1. Sélectivité d'une membrane.....	22
VIII.1.2. Perméabilité hydraulique de la membrane.....	22
VIII.1.3. Résistance.....	23
VIII.1.4. La durée de vie.....	23
VIII.1.5. Taux de conversion.....	23
VIII.1.6. Polarisation de concentration.....	24
IX. Principe du colmatage.....	24
IX.1. Les mécanismes de colmatage.....	24
IX.2. Type de colmatage.....	25
X. Nettoyage des membranes.....	25
X.1. Rinçage "vers l'avant" (forward flush).....	25
X.2. Un rinçage "vers l'arrière" (backward flush).....	26
X.3. Rinçage à l'air / rinçage (air/eau) : (air flush).....	26
X.4. Nettoyage chimique.....	27

Chapitre III :Techniques d'analyse

I. Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible.....	29
I.1. Définition.....	29
I.2. Principe.....	29
I.3. Avantages.....	30
II. Spectroscopie d'absorption atomique.....	30
II.1. Définition.....	30
II.2. Principe.....	30

Partie Expérimentale

I. Introduction.....	33
II. Réactifs chimiques.....	33
III. Appareillage	33
IV. Expériences	33
IV.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant.....	33
IV.2. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques.....	34
IV.3. Effets de la concentration et de la pression transmembranaire	34
IV.4. Effet du contre-ion	34
V. Méthodes d'analyse	34
V.1. Dosage par spectrophotomètre UV-Visible	34
V.1.1. Courbe d'étalonnage du lanthane.....	34
V.1.2. Dosage par complexométrie visible du lanthane (III).....	35
V.2. Dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique	35
V.2.1. Courbe d'étalonnage du Nickel	35
V.3. Etude sur le pilote de nanofiltration	36
V.3.1. Fonctionnement général.....	36
V.3.2. Description de la membrane de nanofiltration	36
V.3.3. Mode opératoire	37

Résultats et Discussions

I. Introduction.....	42
II. Courbes d'étalonnage du lanthane et du nickel	42
III. Etude paramétrique du procédé de séparation des ions de La(III) et Ni(II) par la technique de nanofiltration	42
III.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant	42
III.2. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques.....	44
III.3. Etude de prédominance des espèces du lanthane et du nickel nitrate (MEDUSA)....	46
III.4. Etude de prédominance des espèces du lanthane et du nickel nitrate (CHEAQS).....	48
III.5. Etude diffusionnelle de la nanofiltration des ions métalliques.....	50
III.5.1. Contribution globale dans le mélange.....	50
III.5.2. Contribution individuelle dans le mélange	50
III.6. Influence de la pression transmembranaire sur la conversion.....	51
III.7. Influence de la pression et de la concentration sur la rétention.....	52
III.8. Effet du contre-ion sur la rétention des ions métalliques	54
CONCLUSION.....	56
Références	58

Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier Dieu Tout-Puissant de nous avoir donné la capacité et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Technologies de Séparation et Purification (L.T.S.P), à l'Université Abou Berk-Belkaid-Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur **BELKHOUCHE Nasr-Eddine** que nous tenons à remercier pour sa gentillesse, sa patience, leur disponibilité durant cette année, sans oublier son qualités pédagogiques et scientifiques.

Un grand merci aux membres du jury Docteur **BENYAHIA Nacera** et Docteur **MESLI Meryem**, pour l'honneur d'avoir jugé et examiner notre travail.

Un grand merci à tous nos professeurs de Master pour ces deux années surtout Mr **OUKEBDENE Khalil**. Leur accessibilité et leur sens moral ont fait que notre formation se passe dans les meilleures conditions.

Nous exprimons également notre gratitude à Mme **BenaoudaWafaâ**, ingénieure au laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification, pour son assistance et son accompagnement technique tout au long de la réalisation de notre travail.

Nos sincères remerciements vont aussi à la doctorante Melle **GHITRI FERIEL** qui a suivis de très près la partie expérimentale de notre mémoire de master.

Nous ne pouvons conclure sans remercier nos parents pour leurs sacrifices, leur amour et leur soutien tout au long de notre parcours.

Dédicaces

Nous dédions ce travail à :

- Nos très chers parents*
- Nos frères et Sœurs*
- Nos familles*
- Nos amis*

KHADIDJA/MARWA

Liste des abréviations

- A** : Absorbance (%)
A : Perméabilité propre au matériau de la membrane Filmatec NF270-2540.
C : Concentration de la solution étudiée (M).
C_m : Concentration globale des métaux a la proximité de la membrane(M).
C_o : Concentration globale initiale des métaux(M).
D : Coefficient de diffusion (m²/s)
E : Epaisseur de la membrane (300 μm).
I : Intensité transmise.
I₀ : Intensité incidente.
J : Nombre d'ions formes par la dissolution du sel.
J_v : Flux de perméat (m/s).
J_∞ : Flux limite.
K : Coefficient global de transfert de masse (m/s)
L : Epaisseur de la cuve en (cm).
L_p : Perméabilité hydraulique de la membrane (m s⁻¹ pa⁻¹ ou lh⁻¹ m⁻²bar⁻¹).
Pcz : Point charge zéro (pH).
Qp : Débit du perméat (m³/h).
Qf : Débit de la solution à traiter (m³/h).
R : Rétention (%).
Rm : Résistance (Ω).
S : Surface de la membrane, m².
T : Température (K).
Y : Conversion (%).

Symboles grecs

- σ** : Coefficient de réflexion de la membrane.
ρ : Masse volumique du solvant(Kg/m³).
ε : Coefficient d'extinction molaire a une longueur d'onde donnée en cm⁻¹.
μ : Correspond à la viscosité du solvant pur (eau) (Pa).
Δp : Pression transmembranaire (Pa).
Δπ : Pression osmotique (Pa).
ΔP_{réel} : Pression réel (Pa).
ΔP_{eff} : Pression effective (Pa).

Liste des figures

Figure 1. Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev.	4
Figure 2. Blende du lanthane.	6
Figure 3. Les métaux de transitions dans le tableau de Mendeleïev.	8
Figure 4. Blende du nickel 9	9
Figure 5. Spectre de séparation de membrane 15	15
Figure 6. Module membranaire plat 16	16
Figure 7. Modules tubulaires 17	17
Figure 8. Membranes spiralées..... 17	17
Figure 9. Modules à fibres Creuses. 18	18
Figure 10. Principe de la Nanofiltration 20	20
Figure 11. Procédés de filtration : Frontale (a) et Tangentielle (b)..... 22	22
Figure 12. Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire. 23	23
Figure 13. Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration 24	24
Figure 14. Mécanismes de colmatage..... 25	25
Figure 15. Rinçage "vers l'avant" 25	25
Figure 16. Rinçage "vers l'arrière"..... 26	26
Figure 17. Rinçage à l'air / rinçage (air/eau)..... 26	26
Figure 18. Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-Visible..... 29	29
Figure 19. Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire..... 29	29
Figure 20. Les différentes étapes d'analyse avec la spectrométrie d'absorption atomique..... 31	31
Figure 21. Module de membrane spiralée 36	36
Figure 22. (a) Vue l'avant et (b) l'arrière de pilote..... 39	39
Figure 23. Armoire électrique de contrôle de pilote nanofiltration..... 40	40
Figure 24. Courbe d'étalonnage : (a) La(III), (b) Ni(II) 42	42
Figure 25. Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire. 43	43
Figure 26. Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire. 44	44
Figure 27. Evolution des flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire..... 45	45
Figure 28. Evolution des flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire..... 45	45
Figure 29. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par MEDUSA 47	47
Figure 30. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par MEDUSA 47	47
Figure 31. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par MEDUSA 47	47
Figure 32. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS 48	48
Figure 33. Fraction d'espèces du La (III) et Ni(II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS 49	49
Figure 34. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS 49	49
Figure 35. Variation des flux limites en fonction de la concentration initiale du mélange métallique 50	50
Figure 36. Variation des flux limites en fonction de la concentration initiale en métal, pH=2,80..... 51	51
Figure 37. Influence de la pression transmembranaire sur la conversion lors de nanofiltration 52	52
Figure 38. Influence de la pression transmembranaire sur la rétention de La(III) ; pH=2,8. 53	53
Figure 39. Influence de la pression transmembranaire sur la rétention de Ni(II) ; pH=2,8. 53	53
Figure 40. Variation de la rétention des ions de La(III) et Ni(II).pH=2,8 ; pH= 4 bars..... 54	54

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du lanthane	7
Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du Nickel	10
Tableau 3. Les solutions étalons préparées La(III).....	35
Tableau 4. Solutions étalons préparées Ni(II)	35
Tableau 5. Caractéristiques géométriques et d'écoulement de la membrane Filmatec NF270.	37
Tableau 6. Opérations de lavage de la membrane.	37
Tableau 7. Performances et conditions d'utilisation de la membrane de nanofiltration.	38
Tableau 8. Perméabilité hydraulique de la membrane.....	46
Tableau 9. Récapitulation des formes d'espèces de lanthane et nickel.....	50
Tableau 10. Conditions optimales de la nanofiltration des ions métalliques.	53
Tableau 11. Résultats optimaux de la nanofiltration La(III) et Ni(II) en présence du contre-ion.....	55

Introduction générale

La demande en terres rares ne cesse de s'accroître en raison de leurs propriétés physicochimiques. Les métaux de terres rares se trouvent en faible quantité dans la croûte terrestre. Les terres rares et notamment le lanthane sont impliqués dans plusieurs domaines tels que : l'industrie électronique, les technologies optiques, les alliages métalliques,etc. Lors de l'extraction du lanthane à partir de leur gisement, le nickel apparaîtra comme sous-produit.

Industriellement souvent on fait recours à l'exploitation des gisements faibles en terres rares et au recyclage de déchets contenant du lanthane. Dans ce contexte, le procédé d'hydrométallurgie se présentera comme une bonne alternative aux procédés conventionnelles de séparation du lanthane et nickel. En effet, la technologie membranaire notamment la technique de nanofiltration (NF) pourra répondre positivement aux contraintes d'ordre économique, écologique et technique.

Cette technique est utilisée dans les domaines de faibles concentrations en métaux. Elle repose sur l'utilisation d'une pression hydraulique modérée qui s'établit en amont et en aval d'une membrane semi-perméable. Ce qui rend la technique plus économique. Techniquement, des rétentions en métaux élevées dont des rejets faibles peuvent être obtenues à cause des flux qui sont plus importants par rapport à ceux donnés par d'autres techniques de filtration baromembranaires. C'est une technique écologique puisqu'elle n'utilise pas de réactifs chimiques comme agent de transport ou d'extraction.

Dans ce présent travail, nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la rétention et la séparation du lanthane et nickel, à partir de mélange synthétique équimolaire, par le pilote de nanofiltration en mode recyclage total, et en utilisant la membrane FilmatecNF270.

Le manuscrit est organisé en trois grandes parties :

Partie théorique : répartie en trois chapitres : Métaux, Séparation membranaire, et technique d'analyse.

Partie expérimentale : présente les protocoles expérimentaux de dosage des métaux et les expériences de nanofiltration

Partie résultats et discussions : consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats.

Et nous terminerons notre étude par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I : Métaux

I. Les terres rares

Les terres rares (TR) forment une famille très homogène de 17 éléments aux propriétés chimiques extrêmement proches. Elles forment le groupe des lanthanides (éléments 57 à 71), ainsi que l'yttrium et le scandium. En outre, elles sont souvent trouvées ensemble dans les minerais à des concentrations faibles [1].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

↓	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
↓	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Terres rares →

Figure 1. Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev.

Ces éléments ne sont en réalité ni des terres, ni des terres rares, ce qui rend leur nom trompeur. Ils sont ainsi appelés parce que, bien qu'ils soient largement présents dans l'écorce terrestre, leur concentration est généralement trop faible pour qu'elle soit économiquement exploitable.

Ainsi, les terres rares sont difficiles à extraire et à traiter et leur production est très polluante, bien qu'elles soient utilisées dans la plupart des technologies vertes [2].

I.1. Applications des terres rares

Les matériaux des terres rares sont utilisés dans les secteurs de la haute technologie et des énergies renouvelables.

- Les terres rares sont essentielles dans les domaines de l'optique, chimie, structure, mécanisation, magnétisme, métallurgie et luminescence en raison de leurs propriétés exceptionnelles [3,4].
- Utiliser pour créer des cibles permanentes comme le Néodyme-Fer-Bore (Nd-Fe-B) utilisé dans les éoliens, les téléphones, les disques durs des ordinateurs, et les véhicules hybrides et électrique.

- Utiliser dans la métallurgie, comme renforcement dans le traitement de l'acier ou du carburant, et la fabrication de batteries.
- Les catalyseurs à base de terres rares sont essentiels dans les convertisseurs catalytiques utilisés dans l'industrie automobile et la production de gaz de schiste.
- Les propriétés des terres rares sont bénéfiques pour les nouvelles technologies, les technologies de communication et les technologies optiques [5].
- Les terres rares peuvent colorer ou décolorer le verre, modifier l'indice de réfraction et absorber la lumière ultraviolette [5].

I.2. Extraction et traitement des terres rares

La demande en terres rares a augmenté en raison de leurs nombreuses utilisations, ce qui a conduit au développement de nouveaux procédés hydrothermaux pour extraire les minéraux de terres rares. Le processus d'extraction implique le broyage et l'ébullition du minerai, suivis d'un traitement à l'aide d'un équipement gravimétrique. Le mélange est ensuite décomposé par des attaques acides ou des solutions basiques, ce qui permet d'enrichir les minéraux d'environ 95%. La récupération finale se fait généralement par précipitation ou électrolyse avec une pureté de 99,99% [6].

I.3. Toxicité des terres rares

- La contamination par les terres rares posera des problèmes environnementaux et sanitaires
- Les matériaux à base de terres rares sont plus solubles et biodisponibles que leurs homologues naturels et contaminent les sols et les sources d'eau.
 - L'extraction légère (monazite ou basalte), en particulier dans les sites d'enrichissement et de séparation de métaux, peut entraîner une pollution radioactive au thorium et à l'uranium [7].
 - L'inhalation de poussières et de fumées contenant des composés de terres rares peut provoquer des bronchites allergiques et des maux de tête.
 - Les chlorures de terbium, de gadolinium et de samarium provoquent des irritations des yeux.

I.4. Le Lanthane

I.4.1. Généralités

Le lanthane est un élément chimique de symbole "La" et de numéro atomique 57. Il s'agit d'un élément essentiel de la famille des lanthanides, qui sont des terres rares. Le nom "lanthane", vient du terme grec "lanthanein", qui signifie "cacher", car il a longtemps été

dissimulé dans l'oxyde de cérium. Le lanthane est un métal flexible et ductile, qui présente un aspect légèrement fumé lorsqu'il est chauffé [8].

Le lanthane a été découvert dans l'oxyde de cérium obtenu à partir de gadolinite et d'euxénite. En 1839, Carl Gustaf Mosander a isolé le lanthane en suisse. Le lanthane a été préparé pour la première fois en 1923 [9]. La figure 2 montre un échantillon de la blende du lanthane.



Figure 2. Blende du lanthane.

I.4.2. Propriétés du lanthane

Ce métal est le 28^{ème} élément le plus répandu dans la nature. Il s'oxyde facilement et se ternit au contact de l'air, réagissant avec l'eau et produisant de l'hydrogène. Il réagit également avec les oxydants (O_2 , Cl_2 , Br_2 , F_2 et les acides forts) et s'enflamme rapidement. Il dispose d'une configuration électronique $[Xe]5d^1 6s^2$ [10]. Le tableau 1 regroupe les principales propriétés du lanthane.

I.4.3. Utilisation du lanthane

Au cours des dernières décennies, le lanthane a été largement utilisé dans divers domaines grâce à ses propriétés exceptionnelles [10].

- Les impuretés du lanthane sont utilisées dans les alliages métalliques comme le mischmétal, utilisé dans les pierres à briques.
- Le lanthane est également utilisé dans la fabrication de verre optique en raison de son indice de réfraction élevé.
- Les ions de lanthane ont été utilisés comme traceurs biologiques des ions Ca^{2+} .
- Des isotopes radioactifs de lanthane ont été utilisés dans le traitement du cancer.
- Les composés du lanthane sont des engrais bénéfiques et sont largement utilisés dans l'agriculture.
- Les composés du lanthane sont utilisés comme catalyseurs dans la synthèse organique en raison de leurs propriétés intrinsèques et de leur activité significative.
- Le lanthane n'a pas de rôle biologique connu, mais son élimination est lente une fois injecté.

- Le chlorure de lanthane est connu pour ses propriétés anticoagulantes.
- Un nouveau médicament, LaCl_3 , a été proposé pour traiter l'insuffisance rénale chronique (IRC).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques du lanthane [6].

Nom	Lanthane
Symbole	La
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	57
Masse atomique	138.91g.mol^{-1}
Masse volumique	6.18g.cm^{-3} à 20 °C
Température de fusion	920 °C
Point d'ébullition	3464 °C
Rayon atomique	0.186 nm
Rayon ionique	0.104nm (+3)
Energie de première ionisation	539kJ.mol^{-1}
Energie de deuxième ionisation	1098kJ.mol^{-1}
Energie de troisième ionisation	1840kJ.mol^{-1}
Potentiel standard	$-2.52\text{V} (\text{La}^{+3}/\text{La})$

I.4.4. Toxicité

a) Effets sur la santé

Le lanthane influe sur la santé humaine de la manière suivante [10].

- Le lanthane est généralement dangereux et toxique en raison de son absorption par l'intestin humain.
- La manipulation avec du lanthane sur le lieu de travail doit être prudente car il peut provoquer des problèmes respiratoires et une exposition à long terme.
- L'accumulation du lanthane à long terme dans le corps humain peut constituer une menace pour le cœur et le système nerveux central.

b) Effets sur l'environnement

De même, le lanthane agit négativement sur l'environnement [11].

- Le lanthane peut être éliminé et dispersé comme déchet par des industries essentielles (catalyseurs et additifs). Par la suite, Il peut s'accumuler dans les sols et les eaux.

- La contamination de l'eau par le lanthane peut affecter la reproduction animale.

II. Métaux de transition

La définition la plus courante des métaux de transition est celle acceptée par L'IUPAC qui le définit comme "Un élément dont l'atome a une sous-coquille 'd' incomplète, ou qui peut donner lieu à des cations avec une sous-coquille 'd' complète » [12].

D'autres considèrent que les métaux de transition sont tous des éléments du bloc 'd' du tableau périodique (voir la figure 3), ce qui signifie que les métaux de transition se trouvent dans les groupes III à XII, tandis que les séries de lanthanides et d'actinides du bloc 'f' sont appelées "métaux de transition internes" [13].

métaux de transition

2	Li	Be											Al				
3	Na	Mg											Ga				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi		
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Uut	Uuq	Uup	Uuh	
7	Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub					
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure 3. Les métaux de transitions dans le tableau de Mendeleïev.

II.1. Propriétés

Les métaux de transition possèdent des propriétés intrinsèques pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne. Ils sont nettement moins corrosifs que les métaux des groupes I et II, ce qui en fait d'excellents conducteurs thermiques et électriques [14].

II.2. Application

Les métaux de transition et leurs alliages présentent des caractéristiques mécaniques, électriques et magnétiques exceptionnelles, ce qui les rend très utiles dans la vie quotidienne (fer, cuivre, zinc...). La chimie qu'ils possèdent est très riche, avec de nombreux degrés d'oxydation, de nombreux types de liaisons et des complexes moléculaires de structures très différentes. On les utilise fréquemment en raison de leur capacité à catalyser et de leur rôle de centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Parmi eux, le fer est le plus répandu et le plus employé [15].

II.3. Extraction

L'extraction et la production des métaux de transition (fusion, affinage, transbordement de matériel à différents stades de transformation), la fabrication de l'acier, le nickelage, la transformation du plomb dans les fonderies, l'incinération de déchets et la production de boues de station de traitement des eaux usées [16].

II.4. Toxicité

Les métaux de transition peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement en perturbant les écosystèmes, en contaminant les ressources en eau et en sol, et en entraînant des dommages pour la faune et la flore. Il est donc crucial de surveiller et de limiter leur libération dans l'environnement pour protéger la santé humaine et les écosystèmes.

II.5. Nickel

Le nickel de symbole « Ni » est un métal de transition. C'est le 22^{ème} élément le plus courant dans la croûte terrestre, gris-argent, solide mais malléable et résistant à la corrosion, susceptible d'un poli impeccable (voir figure 4) réagit avec les acides mais pas avec les bases. On peut trouver cinq isotopes stables (^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni) et sept isotopes radioactifs (^{56}Ni , ^{57}Ni , ^{59}Ni , ^{61}Ni , ^{63}Ni , ^{65}Ni et ^{67}Ni) du Ni [17].

Les origines de la métallurgie contemporaine du nickel remontent à 1865, année où les explorateurs français Garnier et Heurtaux ont découvert les richesses minières de la nouvelle Calédonie. Dans les années 1900, des méthodes thermiques de raffinage du nickel ont été développées, telles que le procédé Mond et le procédé INCO. Environ vers 1950, de nouvelles méthodes ont été mises en œuvre : les méthodes d'hydrométallurgie, qui impliquent la lixiviation acide ou basique [18].



Figure 4. Blende du nickel.

II.5.1. Propriétés

Les propriétés physico-chimiques du nickel sont importantes dans de nombreux domaines, notamment en chimie, en métallurgie et en ingénierie. Le tableau 2 représente quelques propriétés physico-chimiques du nickel.

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques du Nickel.

Nom	Nickel
Symbole	Ni
Nombre atomique	28
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Masse atomique	58.71 g.mol ⁻¹
Point de fusion	1453 °C
Point d'ébullition	2732°C à 1atm
Electronégativité	1.8 V
Potentiel normal M ⁿ⁺ /M	-0.25
Rayon atomique	1.24 Å
Rayon ionique	0.69/0.6 Å
Energie de première ionisation	735 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1753 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3387 kJ.mol ⁻¹

II.5.2. Utilisation

Le nickel est un élément polyvalent et précieux [10] :

- Utiliser dans la construction, l'industrie automobile et l'aérospatiale.
- Connus pour leur résistance à la corrosion et leur durabilité
- Joue un rôle crucial dans la fabrication des produits chimiques.
- Le nickel est également employé dans le verre (coloration verte), dans la bijouterie (or blanc), comme catalyseur d'hydrogénation (huiles, graisses, margarine, etc.) et comme couche protectrice sur d'autres métaux.

II.5.3. Toxicité

Bien que le nickel soit nécessaire en petites quantités, un surdosage causera un danger sur la santé (consommation alimentaire) et l'environnement (contamination des sols).

a) Effets sur la santé

Le nickel influe sur la santé humaine de la manière suivante [19] :

- Risque de cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertiges.
- Embolies pulmonaires.
- Toux de naissance.
- Asthme chronique et bronchite.
- Troubles digestifs.

b) Effets sur l'environnement

De même, le nickel agit négativement sur l'environnement [20] :

- Sur les poissons :
 - Diminution de la calcification du squelette.
 - Augmentation l'hémoglobine et l'hématocrite.
 - Diminution de la capacité de diffusion des ouïes, ce qui entraîne l'asphyxie
- Sur les plantes :
 - Danger pour la plupart des plantes (à partir de 2 g/L de Ni^{2+} , la composition des algues change).

Chapitre II :

Procédés membranaires

I. Introduction

Les méthodes de traitement conventionnelles telles que l'échange d'ions, la coagulation-floculation, l'adsorption et la technologie des membranes sont de plus en plus utilisées pour l'élimination des métaux afin de respecter les réglementations environnementales strictes [21].

Les techniques membranaires sont cruciales pour la purification de l'eau et offrent de nouveaux avantages pour les sources d'eau telles que les océans et les zones humides. Elles permettent d'éliminer divers composants, notamment les solides en suspension, les composés organiques et les ions. Cependant, le choix du bon procédé membranaire est important pour garantir la qualité de l'eau et les coûts de traitement [22].

II. Histoire de la technique membranaire

Beaucoup d'efforts ont été engagés afin d'examiner la sélectivité du transport de substances à travers des membranes [23]. Pour expliquer le transfert du solvant, L'Abbé Nolle affirme que des forces entre les différentes parties de la membrane sont présentes. Le passage des substances à travers les membranes est influencé par leur masse moléculaire [24].

Au cours du dernier siècle, les avancées dans l'utilisation des membranes ont été marquées par les travaux de **Graham** en 1905, soulignant la séparation moléculaire. Les recherches des années 1960 à l'université de Californie ont abouti aux premières membranes asymétriques [23,25]. Récemment, leur utilisation a révolutionné divers secteurs, offrant des solutions économiques et écologiques, notamment dans l'amélioration de la qualité des produits et la récupération des composés toxiques [26].

III. Généralité sur les procédés membranaires

La séparation membranaire est un processus basé sur l'utilisation d'une membrane qui utilise la différence de pression entre ses deux côtés à savoir, l'alimentation et la perméation, pour transporter le solvant.

Les méthodes basées sur les membranes, telles que l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration, sont utilisées pour traiter l'eau et les eaux usées, remplaçant les méthodes traditionnelles de traitement et de purification des effluents [27].

Chaque méthode de membrane utilise la filtration tangentielle pour restreindre l'accumulation de matière [28,29].

- Les molécules, les ions et les particules peuvent être séparées en fonction de critères suivants :
 - ✓ La dimension
 - ✓ Nature chimique
 - ✓ Charge électrique
 - ✓ Etat physique.

Il y a plusieurs avantages par rapport aux inconvénients, parmi lesquels [28,30]:

III.1. Avantages

- La fiabilité et la qualité du produit fini
- Une consommation énergétique réduite
- Une sélectivité adéquate « bonne ».
- Son fonctionnement ne nécessite pas l'ajout de produit chimique. et son utilisation est facile et pratique.

III.2. Inconvénients

- Un coût élevé de fonctionnement (membrane).
- En règle générale, les limitations technologiques sont liées aux caractéristiques du liquide à manipuler.

IV. Définition de la membrane

On peut définir une membrane comme une fine couche de matière qui permet à la fois l'arrêt et le passage sélectif de substances dissoutes, grâce à une force motrice de transfert (figure5). On peut utiliser différents critères pour séparer les particules, les molécules et/ou les ions La dimension et la forme [31].

- ✓ La nature chimique
- ✓ L'état physique
- ✓ La charge électrique, etc.

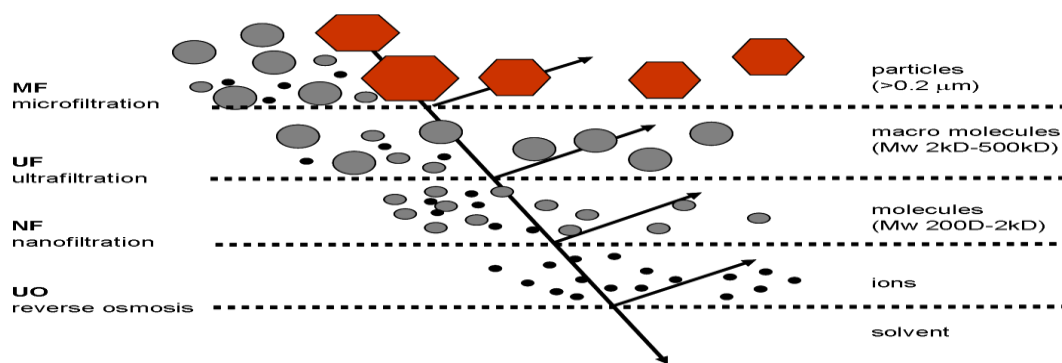


Figure 5. Spectre de séparation de membrane [32].

V. Classification des membranes

Les performances de séparation des membranes dépendent de leurs conditions réelles, notamment de leur perméabilité, de leur sélectivité, de leur rétention et de leur durée de vie [33]. Deux catégories de paramètres sont souvent recherchées [34] :

- Paramètres liés aux performances :
 - La perméabilité
 - La rétention.
 - Le facteur de concentration.
- Paramètres liés à la morphologie :
 - L'épaisseur membranaire.
 - Les tailles des pores.
 - La distribution des pores.
 - La densité de charge.
 - L'hydrophobicité.
 - La capacité d'adsorption et d'absorption

V.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation des membranes sont complexes et comprennent en partie : le tamisage, les forces de traction ou d'attraction de surface, la répulsion électrostatique, la friction sur les bords des pores, la diffusion dans le matériau de la membrane et les pores de la membrane. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante [35,36] :

V.1.1. Membranes poreuses

Constituent la classification la plus courante : Les membranes présentent principalement des effets de friction, de tamisage et des forces de surface.

Macropores ($r > 50$ nm), Mésopores ($r < 2$ nm) et Micropores ($r < 2$ nm).

V.1.2. Membranes non poreuses

Sont denses, le transfert des composés en solution se fait par solubilisation - diffusion. Les membranes à ions échangés ont des groupes d'ions fixes à la surface, une membrane cationique a une charge négative et une membrane anionique a une charge positive. La séparation se produit par effet électrochimique.

V.2. Classification d'après la géométrie des membranes

La configuration des membranes influence la façon dont elles sont assemblées afin de concevoir des modules. On peut classer les membranes en fonction de la façon dont elles sont fabriquées, ainsi que de leurs bénéfices et inconvénients.

V.2.1. Modules à plaques

L'ensemble comprend des membranes planes, des séparateurs de plans ou plaques, des dispositifs d'aération et d'évacuation des fluides et éventuellement des électrodes. L'épaisseur des canaux tangentiels varie de 0,5 à 3 mm et la capacité du module est de 100 à 400 m² /m³. Ils peuvent être installés en série ou en parallèle (voir figure 6) [37].

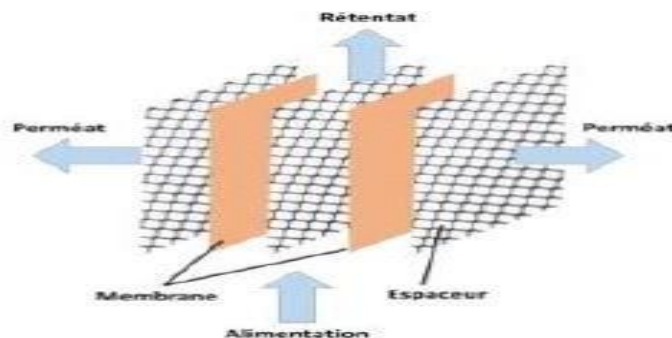


Figure 6. Module membranaire plat.

V.2.2. Modules tubulaires

Les membranes sont constituées d'une ou plusieurs tubulures, généralement rectilignes, avec des diamètres internes compris entre 6 et 25 mm, Il est possible d'insérer plusieurs tubes individuels dans un manchon en PVC (polychlorure de vinyle) ou en acier inoxydable (voir figure 7) [37].

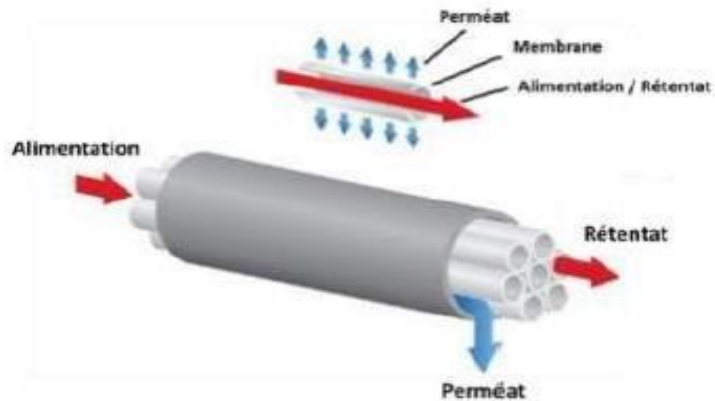


Figure 7. Modules tubulaires.

V.2.3. Modules spirales

Des différents séparateurs et drains intercalaires, ainsi que des feuilles de membranes planes, sont enroulés en spirale autour d'un tube collecteur de perméat (voir figure 8). La longueur d'un module industriel peut varier entre 100 mm et 200 mm, ainsi que son diamètre. Elle est généralement d'une longueur de 1 mètre. Ces derniers sont nettement plus petits que les modules à plaques dont capacité du module varie de 700 à 1000 m²/m³ [37].

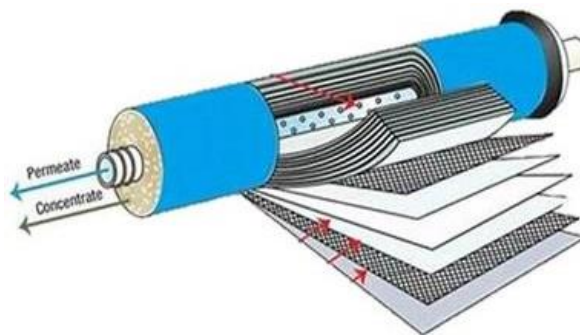


Figure 8. Membranes spirales.

V.2.4. Modules à fibres Creuses

Les modules en fibre de verre sont principalement utilisés dans le traitement de l'eau et sont constitués d'un ensemble de fibres tissées dans une enveloppe. Ces modules sont constitués d'éléments organiques et ne sont pas soutenus par des textiles. Ils sont généralement constitués d'un matériau, même avec des fibres composites. Ces modules sont constitués de milliers ou de millions de très petites membranes tubulaires appelées fibres de verre (voir figure 9) [37].

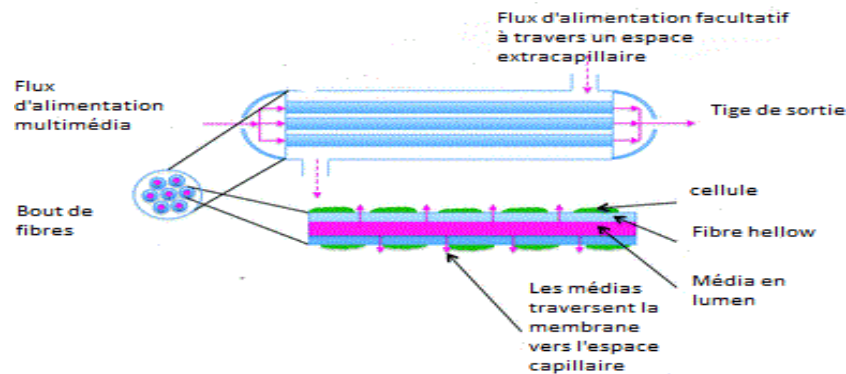


Figure 9. Modules à fibres Creuses.

VI. Procédé membranaire

VI.1. Microfiltration (MF)

La microfiltration est une méthode de séparation utilisant des membranes solides poreuses dont la taille des pores allant de 100nm à 1µm et une épaisseur de 10 à 150µm respectivement [27]. Ce procédé est utilisé avec une pression transmembranaire allant de 0 à 2 bars pour éviter un colmatage important [38].

Elle est utilisée pour le traitement biologique, produisant une eau extrêmement pure, essentielle dans les industries pharmaceutiques et des semi-conducteurs, et dans les bioréacteurs à membrane (BRM) pour éliminer les bactéries qui sont responsables des demandes chimiques en oxygène (DCO) et la biomasse active [27].

VI.2. Ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration (UF) est un procédé qui utilise des membranes à micropores dont la taille des pores varie de 10 à 100 nm pour laisser passer les petites molécules et retenir les plus grosses. Elle fonctionne à température et pression transmembranaires ambiantes, générant une chute de 50 à 1000L/m². h. L'UF élimine les bactéries et les virus mais n'élimine pas les solides dissous comme les nitrates ou les métaux lourds. Elle est couramment utilisée pour concentrer les protéines, les enzymes et les antibiotiques [27]. Cette technique se situe entre la microfiltration (MF) et la nanofiltration (NF) [39].

VI.3. Osmose inverse (OI)

L'osmose, un processus naturel, dont la taille des pores d'environ de 1nm, a permis de maintenir un équilibre de concentration en solutés sur chaque côté d'une membrane semi-perméable [40]. La variation de la concentration génère la pression osmotique. La séparation entre le solvant et le soluté se produit par solubilisation-diffusion, et il est crucial que la pression transmembranaire soit supérieure à celle d'osmose pour créer la filtration par osmose

inverse [38]. Cette dernière technique est utilisée pour la production d'eau extrêmement pure à partir :

- ✓ Le dessalement des eaux marines.
- ✓ L'élimination des eaux saumâtres.

VI.4. Nanofiltration (NF)

VI.4.1. Historique

La première membrane de nanofiltration a été fabriquée à partir d'une membrane à osmose inverse à base de cellulose. Dans les années 1970, une méthode de filtration hybride est apparue, combinant l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Cette méthode a été utilisée par "Fluide System" en 1976 pour rendre l'eau de mer plus douce [41]. La société "Film Tec" a ensuite introduit les termes "nanofiltres" et "nanofiltration" en 1992, représentant des pores d'une taille "nano" de 10^{-9} m [37].

VI.4.2. Définition

La nanofiltration est une méthode située entre l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (OI). Elle permet de séparer les composants de taille similaire d'environ 10 nanomètres. Les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 200 g/mol et les sels monovalents ne sont pas retenus par ce type de membrane. Cependant, on retient les composés organiques non ionisés ayant une masse molaire supérieure à 250 g/mol et les sels ionisés multivalents tels que le calcium, le magnésium, l'aluminium et les sulfates..., etc. (voir figure 10) [40].

La nanofiltration repose sur deux mécanismes de séparation : la répulsion électrique pour les espèces chargées et la taille pour les solutés non chargés [42].

Le principe de NF, ressemble à celui de OI, où une variation de pression transporte les molécules de solvant à travers la membrane, éliminant la couleur, les espèces organiques dissoutes et la turbidité. La composition des membranes NF est constituée de polyamides aromatiques, d'acétate de cellulose et de polysulfone. Actuellement, les modules enroulés en spirale sont employés dans les applications de NF [37].

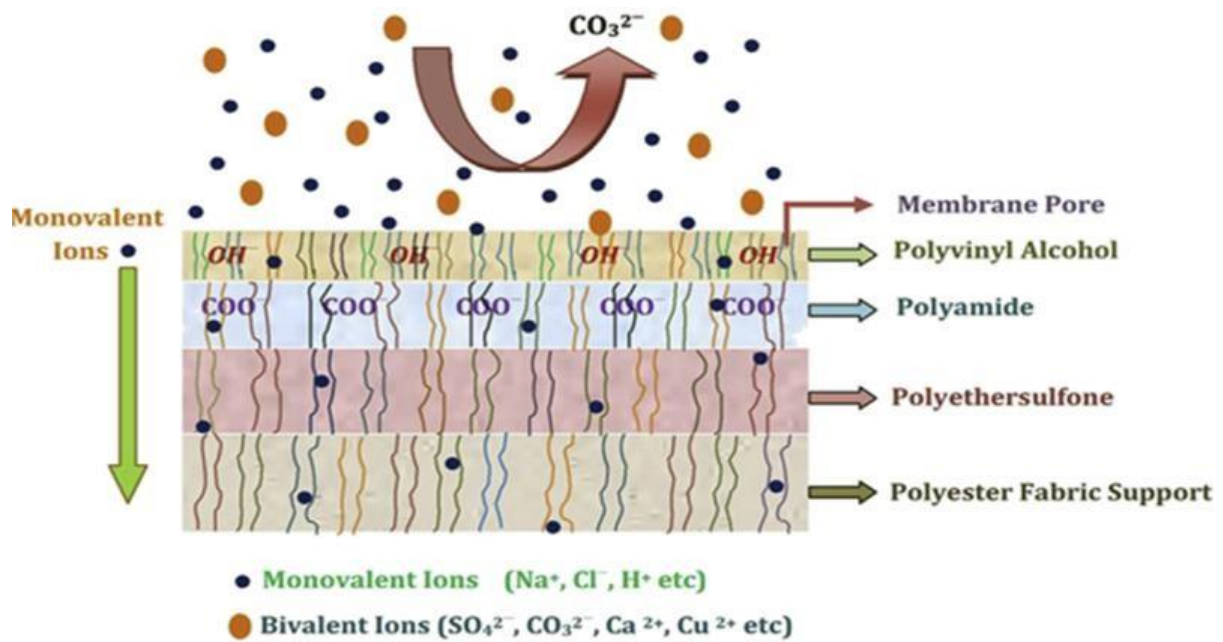


Figure 10. Principe de la Nanofiltration [27].

VI.4.3. Types de membranes

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et inorganiques.

a) Membrane organique

La fabrication des membranes organiques repose sur l'utilisation de polymères. Les dérivés de la cellulose demeurent largement employés, tout comme les polyamides (en OI et NF). De plus en plus on utilise d'autres polymères tels que les polyacrylonitriles (PAN), les polysulfones (PS) et les polyfluorures de vinylidène (PVDF) en raison de leur meilleure résistance à l'oxydation, aux pH acides et à la température [34].

b) Membrane inorganique

Depuis 1995, les membranes SCT TiO_2 et Orelis ZrO_2 sont commercialisées. Ces matériaux polyvalents ont des propriétés physiques et chimiques supérieures à celles de leurs homologues organiques, ce qui leur permet de fonctionner dans des conditions extrêmes telles que des températures élevées, des solutions acides ou basiques, et des solutions organiques ou inorganiques. La surface active de ces nanoparticules, généralement basée sur des oxydes métalliques, est obtenue par implantation sol-gel [43].

c) Membranes asymétriques ou anisotrope

Il s'agit de membranes fabriquées en un seul processus à partir du même matériau, habituellement en séparant les phases d'une solution homogène de polymère. La pellicule permsélective, qui mesure environ $0,1\mu\text{m}$ d'épaisseur, est appelée "peau" et repose sur un support beaucoup plus épais et poreux. Son rôle est de garantir une bonne tenue mécanique à l'ensemble [44]. Ce type de membrane est particulièrement intéressant dans tous les procédés de filtration.

d) Membranes composites

Les membranes composites se distinguent des membranes précédentes par le fait qu'elles sont fabriquées en déposant la peau sélective sur un support préexistant, généralement asymétrique ; leur épaisseur doit donc être aussi fine que possible. Les membranes, principalement composées de verres inorganiques, ont un fonctionnement différent en fonction de leur utilisation pour la perméation de gaz ou l'osmose inverse [33].

VI.4.4. Application de la nanofiltration

Il existe un large éventail d'applications :

- L'industrie papetière produit des effluents contenant de grandes quantités de matières organiques et inorganiques, qui peuvent être acides ou basiques, et qui sont riches en chlore et en DBO/DCO [45].
- Dans le domaine de l'alimentation, on recycle les saumures provenant d'un processus de raffinage du sucre de canne où on purifie le sucre (en éliminant les polysaccharides et les colorants) et on traite les déchets vinicoles [46].
- Traitement du lactose et préconcentration du lactose.
- Purifie et concentre les acides ammoniacaux tels que l'acide aspartique.
- Séparation des antibiotiques du bain de fermentation.
- Récupère les métaux commerciaux de grande valeur.

VII. Principe de séparation membranaire

VII.1. Filtration frontal (Dead, end)

Dans le mode frontal, la solution se déplace perpendiculairement à la surface filtrante et finit par la recouvrir complètement (Figure 11a) [47].

VII.2. Filtration tangentielle (cross flow)

Le fluide circule en parallèle à la membrane grâce à l'utilisation d'une pompe provenant d'un réservoir (Figure 11b) [47].

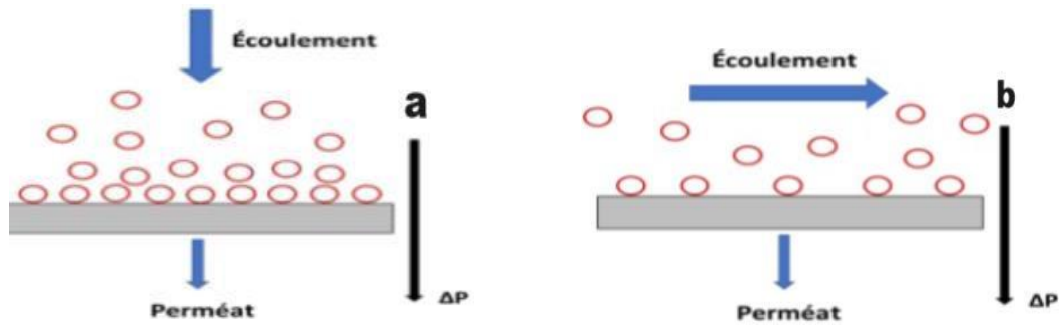


Figure 11. Procédés de filtration : Frontale (a) et Tangentielle (b).

VIII. Grandeurs caractéristiques des membranes

VIII.1. Caractéristiques physiques

VIII.1.1. Sélectivité d'une membrane

En règle générale, la sélectivité d'une membrane est déterminée par le taux de rétention (équation 1) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir, (voir équation 1) [48].

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

VIII.1.2. Perméabilité hydraulique de la membrane

L'équation 2 stipule que la perméabilité d'une membrane correspond au flux volumique ou massique qui traverse la membrane par unité de surface. La densité de flux de perméation peut être calculée en utilisant la loi de **Darcy** lorsque des solutés sont éjectés par la membrane et qu'il n'y a pas de colmatage [34].

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (2)$$

La pente de la droite du flux de perméat (J_v) en fonction de la pression transmembranaire (ΔP) est utilisée pour calculer la perméabilité hydraulique de la membrane.

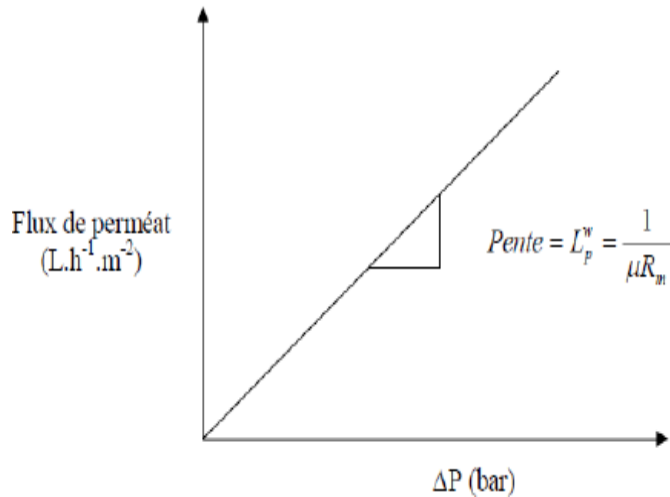


Figure 12. Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.

VIII.1.3. Résistance

La membrane présente une résistance hydraulique (R_m), qui est inverse de la perméabilité propre au matériau membranaire (équation 3). Elle représente la capacité de la membrane à faire circuler le fluide à filtrer. [34].

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta\rho_m}{Q_p} \quad (3)$$

VIII.1.4. La durée de vie

Toutes les membranes ont une durée de vie, au-delà de laquelle elles ne seront plus performantes (perte de rendement et de performances, détérioration de l'état, usures...) [34]. Ceci est dû au colmatage à cause du phénomène de polarisation de concentration.

VIII.1.5. Taux de conversion

Pour les techniques à membrane, il est possible que le fluide à filtrer s'écoule de manière continue et tangentielle. On qualifie le taux de conversion (Y) de l'opération de séparation du débit du liquide qui traverse la membrane (système d'écoulement) [34].

$$Y = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (4)$$

VIII.1.6. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration se produit lorsque des solutés s'accumulent près de la surface de la membrane, comme illustré dans la figure 13. La perméation entraîne une augmentation de la concentration de soluté à la surface par rapport à la concentration de la solution d'alimentation. Cette accumulation génère une variation de concentration, et la diffusion qui en découle (rétrodiffusion ; flux inverse) s'oppose la convection causée par la pression appliquée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [34]. Ceci pourra diminuer davantage la perméation.

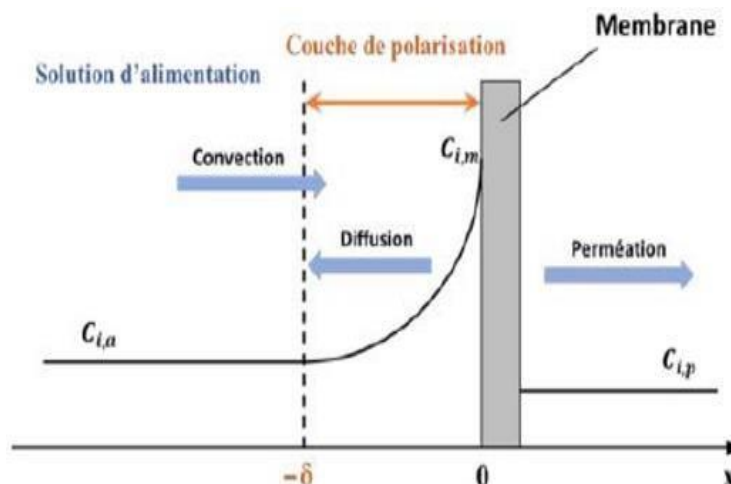


Figure 13. Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration [49].

IX. Principe du colmatage

Le phénomène de colmatage survient lorsque la matière dissoute ou en suspension se dépose sur la surface externe (formation du cake) ou à l'intérieur des pores [50]. En raison du colmatage, les performances de la membrane sont réduites [51]. Quand la membrane entre en contact avec les particules de la solution, une altération réversible ou irréversible de la membrane a été provoquée [52]. La membrane nécessite un remplacement ou un nettoyage après cette modification [51].

IX.1. Mécanismes de colmatage

Ils sont associés aux facteurs suivants [51,52] :

- A : Fermeture totale des pores de la membrane.
- B : Blocage des pores internes de la membrane.
- C : Adsorption des particules par les pores (blocage partiel).
- D : Création d'un dépôt de particules sur la surface de la membrane (Confection d'un gâteau).

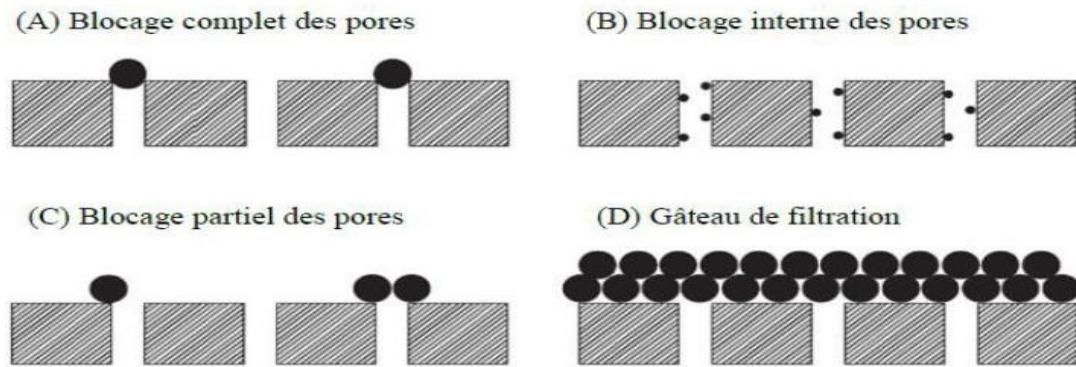


Figure 14. Mécanismes de colmatage [53].

IX.2. Type de colmatage [50].

- Colmatage par substances colloïdales
- Bio-colmatage (formation de biofilm)
- Colmatage par précipitation des sels solubles (du tartre)

Le colmatage des membranes dépend du type de membrane, de la composition des solutés et solvants, ainsi que des caractéristiques de leur surface. Les matériaux membranaires et l'hydrodynamique du module jouent également un rôle, tout comme la distribution des tailles de pores [34].

X. Nettoyage des membranes

X.1. Rinçage "vers l'avant" (forward flush)

Les membranes sont rincées à l'aide de l'eau d'alimentation ou du perméat, l'eau circulant dans le même sens que lors de la filtration. Le débit est utilisé plus rapidement que lors de la phase de production, ce qui entraîne des turbulences et la libération des particules absorbées sur les membranes. Les particules absorbées dans les pores de la membrane ne sont pas éliminées, seul un rinçage « vers l'arrière » permet de les éliminer (figure15).

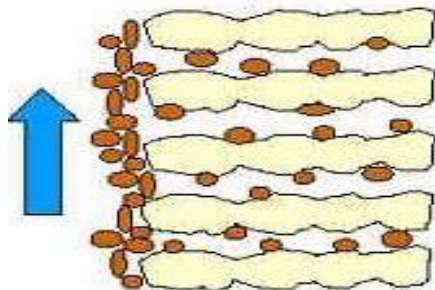


Figure 15. Rinçage "vers l'avant".

X.2. Un rinçage "vers l'arrière" (backward flush)

Le processus de filtration est effectué dans le sens inverse. La pression exercée sur le perméat est utilisée du côté de l'alimentation du système, avec un débit deux fois plus élevé que celui utilisé lors de la filtration. En cas d'insuffisance de ce rinçage, il est nécessaire de procéder à un nettoyage avec des produits chimiques. Pendant un nettoyage chimique, les membranes sont trempées dans une solution d'eau de javel, de peroxyde d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique. Les membranes se trempent tout d'abord dans la solution pendant quelques minutes, puis on procède à un rinçage (à l'avant ou à l'arrière) afin de faire disparaître les contaminants (figure 16).

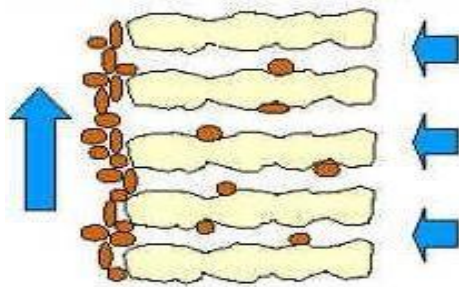


Figure 16. Rinçage "vers l'arrière".

X.3. Rinçage à l'air / rinçage (air/eau) : (air flush)

C'est un processus de rinçage "vers l'avant" où de l'air est introduit dans le tuyau. En utilisant de l'air (alors que la vitesse de l'eau reste constante), on obtient un système de nettoyage beaucoup plus turbulent (figure 17).

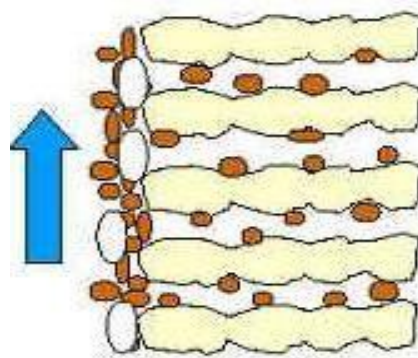


Figure 17. Rinçage à l'air / rinçage (air/eau)

X.4. Nettoyage chimique

Si l'efficacité des méthodes de nettoyage citées précédemment ne suffit pas à diminuer le débit (d'alimentation) à un niveau acceptable, il faut procéder au nettoyage chimique des membranes.

Ce processus implique l'ajout de produits chimiques, comme l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO₃), ou de produits de désinfection, comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), au perméat lors du rinçage « vers l'arrière ». Une fois que tout est rempli de perméat, il est nécessaire de laisser tremper avec les produits chimiques, puis le module est rincé et la production peut être recommencée.

Chapitre III :

Techniques d'analyse

I. Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible

I.1. Définition

Les techniques de spectroscopie UV-Visible sont des méthodes simples et rapides utilisées pour le contrôle et l'analyse des composés chimiques. Elles fournissent des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, ainsi que les caractéristiques optiques des composés, chaque fonction absorbant à une longueur d'onde spécifique [54]. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 100 nm à 400 nm, et du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (figure 18).

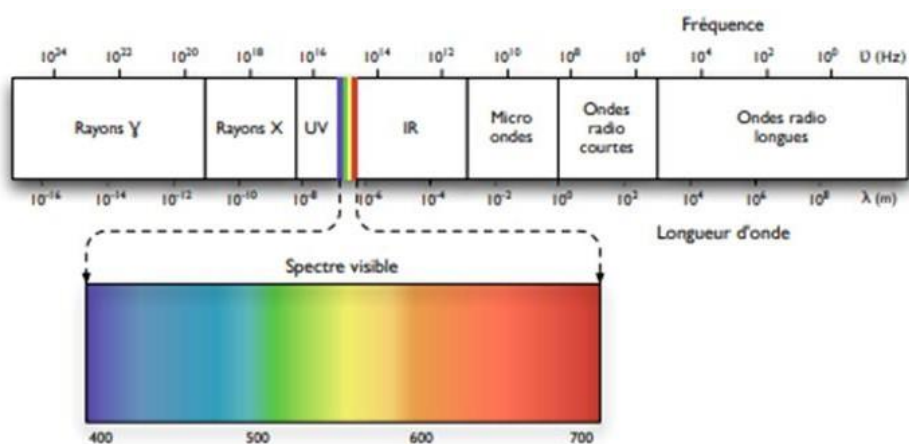


Figure 18. Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-Visible [55].

I.2. Principe

En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on choisit des photons de fréquence ν_0 qui sont susceptibles d'être absorbés par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution contenant la molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 [56].

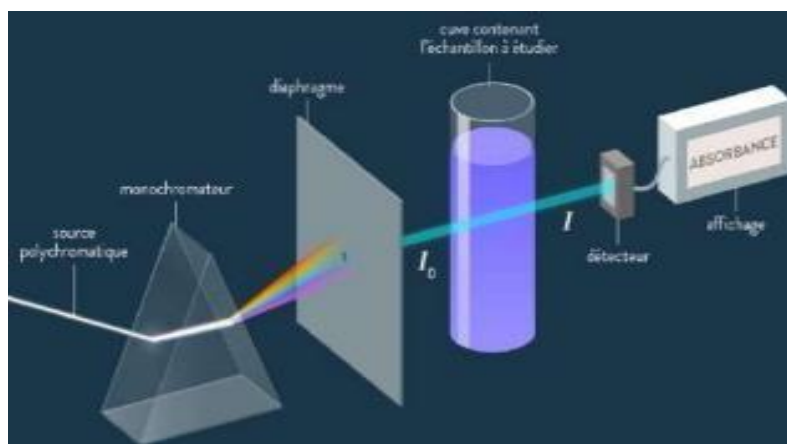


Figure 19. Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-Visible se concentrent sur les molécules en solution avec des aspects qualitatifs et/ou quantitatifs. Dans les deux cas, elles reposent sur la loi de Beer-Lambert, qui établit la relation entre l'intensité transmise I et l'intensité incidente I_0 . Il a été démontré que :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (5)$$

La valeur de ϵ dépend de la longueur d'onde, la nature et la concentration du solvant, ainsi que de la température [54].

I.3. Avantages

La spectrométrie UV-Visible présente de nombreux avantages [54] :

- Un large éventail d'application dans divers domaines tels que la chimie minérale, organique, la biochimie, etc. (environ 90 % des analyses médicales reposent sur l'utilisation de la spectrométrie UV-Visible).
- Une grande sensibilité.
- Une grande précision.

II. Spectroscopie d'absorption atomique :

II.1. Définition :

L'analyse spectrométrique de l'absorption atomique (SAA) est couramment employée dans le domaine des sciences environnementales pour l'analyse. En combinaison avec un four en graphite, la spectrométrie SAA permet de mesurer les éléments majeurs et les traces dans différents types de substrats.

II.2. Principe :

En principe, la spectrométrie SAA implique de vaporiser l'échantillon liquide et de le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. Dans le mode flamme, l'appareil peut être employé pour mesurer l'absorption et l'émission de spectres. On oriente la flamme vers une lampe adaptée qui émet les longueurs d'onde spécifiques de l'objet recherché. Les composés chimiques présents en solution, à doser, sont vaporisés dans une flamme. La production de cette substance est réalisée en émettant un combustible (acétylène) et un carburant (air). L'étape d'analyse avec le SAA est illustrée dans (figure 20) [57].

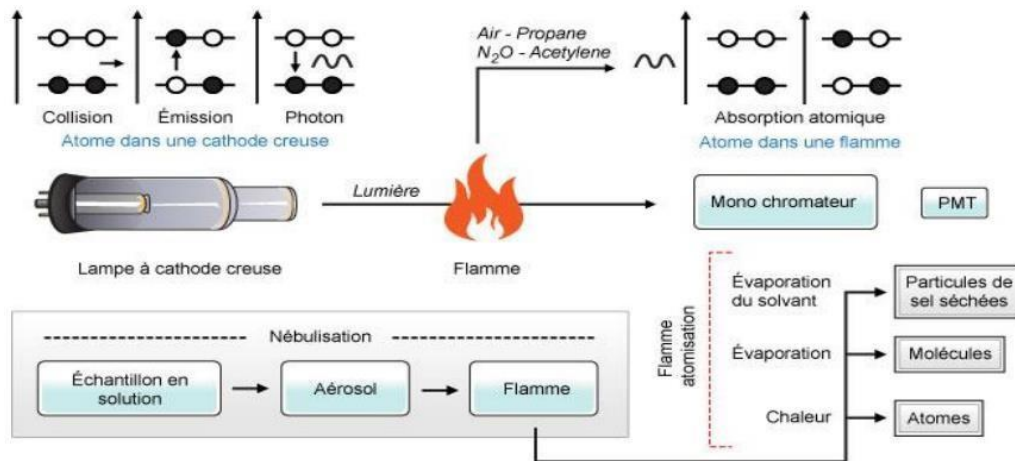


Figure 20. Les différentes étapes d'analyse avec la spectrométrie d'absorption atomique.

Partie

Expérimentale

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons toutes les expériences menées et les méthodes analytiques utilisées pour étudier les paramètres opératoires les plus influents sur la séparation du lanthane et nickel à partir de leur mélange synthétique nitrate par le procédé de nanofiltration. Le travail expérimental est réalisé sur un pilote de nanofiltration (voir figure 22, 23). Notons que le système de filtration est fait tangentiellement.

II. Réactifs chimiques

- Nitrate de lanthane ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), Nitrate de Nickel « $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ », Sulfate de sodium (Na_2SO_4) et Arsénazo(III) disodique fourni par CARLO ERBA
- Acide nitrique « HNO_3 » à 69 % fourni par Riedel de Hoén.
- Solution Tampon synthétique du pH= 3,3

Les solutions métalliques sont préparées à partir de leurs sels nitrates correspondants par de l'eau distillée (pH \approx 7) puis acidifiées par l'acide nitrique jusqu'au pH=2,80.

III. Appareillage

- Une balance analytique électronique type ; OHAUS a été utilisée pour les opérations de pesage.
- Un pH-mètre de marque Adwa AD1030 muni d'une électrode combinée a été utilisé pour les mesures du pH.
- Les mesures de conductivité ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre type ; Adwa AD3000 muni d'une électrode.
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type ; Perkin Elmer Pin AA clé 900H a été utilisé pour le dosage des ions du nickel par contre les ions du lanthane ont été dosés par le spectrophotomètre d'absorption UV- Visible ; LANGE

IV. Expériences

IV.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant

Dans cette étude, on suit l'évolution du perméat (solvant : eau distillée, pH \approx 7,0) en fonction de la pression transmembranaire qui varie de 1 et 12 bars avec un pas de 1 bar. Les autres paramètres opératoires (température de travail, volume de la solution d'alimentation égal à 35 L) sont maintenus constants. Notons que les débits de rétentat et d'alimentation sont relevés en parallèle des mesures de conductivité et de pH.

IV.2. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons réalisé l'étude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques tout en changeant les concentrations du mélange équimolaire du lanthane et nickel de $5,04 \cdot 10^{-2}$, $10,08 \cdot 10^{-2}$ et $15,12 \cdot 10^{-2}$ mol à $\text{pH}=2,80$ (en ajoutant l'acide nitrique). Toujours les débits de rétentat et d'alimentation sont relevés en parallèle des mesures de conductivité et de pH. Les autres paramètres opératoires (température de travail, volume de la solution d'alimentation égal à 35 L) sont maintenus constants.

IV.3. Effets de la concentration et de la pression transmembranaire

Des solutions aqueuses équimolaires de La(III) à (100,0, 200,0 et 300,0ppm) et Ni(II) à (42,0 , 84,0 et 126,0 ppm) ont été préparées à partir de leurs sels de nitrates correspondants dont le volume d'alimentation est de 35 L pour chacune d'elles. Les expériences de nanofiltration ont été menées en mode de recyclage total (retour du perméat et du rétentat au bac d'alimentation) avec des pressions allant de 1 à 12 bars d'où les débits de : perméat, rétentat et d'alimentation ont été mesurées, ainsi que la conductivité et le pH. Après un temps de filtration, des échantillons du perméat ont été prélevés pour le dosage du nickel et du lanthane.

IV.4. Effet du contre-ion

Les expériences de l'effet du contre-ion sulfate sur la rétention des ions métallique par la technique de nanofiltration ont été réalisées dans les mêmes conditions citées précédemment tout en fixant la pression transmembranaire à 4bars, et en ajoutant aux solutions d'alimentations des quantités de sulfate de sodium allant de : 7,1480, 10,7230 et 14,2970 g, et ce pour des concentrations dans les proportions suivantes, en milieu acide ($\text{pH}\approx 2,8$):

- ✓ La=2Ni (200 ppm et 42 ppm)
- ✓ La=0,5Ni (100 ppm et 84 ppm)
- ✓ La=Ni (100 ppm et 42 ppm)

V. Méthodes d'analyse

V.1. Dosage par spectrophotomètre UV-Visible

V.1.1. Courbe d'étalonnage du lanthane

Afin de mesurer la concentration du lanthane, une variété d'étalons à différentes concentrations a été préparée avec de l'eau distillée ($\text{pH}\approx 7$) à partir d'une solution mère de 50ppm en lanthane nitrate pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. Les concentrations des étalons et les volumes prélevés de la solution mère sont indiqués dans le tableau 3

Tableau 3. Les solutions étalons préparées La(III).

Métal	λ (nm)	Les Solutions étalons								
		La	660	C(ppm)	2	5	10	15	20	30
V(ml)	0,833			2,08	4,166	6,25	8,33	12,5	16,66	20,83

V.1.2. Dosage par complexométrie visible du lanthane (III)

Le dosage des ions de lanthane par la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible a été fait par complexométrie au moyen du réactif Arsénazo(III) car ce dernier il forme un complexe stable avec les ions de lanthane où il absorbe à 660 nm. Alors nous avons procédé suivant le protocole décrit antérieurement [6] :

L'analyse du lanthane consiste à prélever 100 μL de la solution métallique du La(III) de concentration inconnue à laquelle on ajoute 100 μL d'Arsénazo(III) à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 2 mL d'une solution tampon avec un pH de 3,3.

La solution d'Arsénazo a été préparée en utilisant une quantité de 0,0776 g du sel d'Arsénazo(III) dans 100 ml d'eau distillée (pH \approx 7). Notons que la solution d'Arsénazo est stable que pour quelque mois d'où la nécessité de la préserver à l'abri de la lumière. Alors que la solution tampon de pH=3,3 a été préparée en dissolvant 77,080 g du sel d'acétate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée tout en lui ajoutant de 200 mL l'acide chlorhydrique à 5 M puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 mL.

V.2. Dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique

V.2.1. Courbe d'étalonnage du Nickel

Pour déterminer la quantité du nickel par la spectrophotométrie d'absorption atomique, nous avons tracé la courbe d'étalonnage avec des solutions aqueuses nitrés en Ni(II), préparées dans l'intervalle donné par le tableau 4. La SAA permet de mesurer le métal à une longueur d'onde de 341,48 nm dans le domaine de linéarité allant de 0,4 à 20 ppm.

Tableau 4. Solutions étalons préparées Ni(II).

Métal	λ (nm)	Les Solutions étalons						
		Ni	341,48	C(ppm)	0,4	2	5	10
V(ml)	0,2			1	2,5	5	7,5	10

V.3. Etude sur le pilote de nanofiltration

V.3.1. Fonctionnement général

Une pompe est utilisée pour alimenter un circuit équipé de deux types de membranes, l'une dédiée à la nanofiltration et l'autre à l'osmose inverse. Ce circuit se compose d'une entrée pour la solution à traiter, d'une sortie pour le rejet et d'une sortie pour le perméat. Le bac d'alimentation, contenant la solution à traiter a une capacité de 100 litres, tandis que le bac de récupération pour le perméat a une capacité de 20 litres. Les deux réservoirs sont fabriqués en polychlorure de vinyle (PVC) transparent. La solution est préalablement filtrée à travers un filtre de 25 micromètres suivi d'un filtre à charbon actif de 5 micromètres avant d'être introduite dans le circuit à partir du réservoir d'alimentation. Le système est conçu pour fonctionner de manière autonome à partir du réservoir d'alimentation, et une fonction de sécurité arrête automatiquement la pompe lorsque le niveau de liquide dans ce réservoir atteint un seuil bas. Deux manomètres sont positionnés en amont et en aval des membranes pour surveiller les pressions. Enfin, différents ensembles de vannes permettent de modifier les conditions expérimentales selon les besoins. Les vues de pilotes sont données par les figures 22a et 22b

V.3.2. Description de la membrane de nanofiltration

La membrane de nanofiltration (NF270) de type Filmtec est un module membranaire spiralé mesurant 1016 mm de longueur et 61 mm de largeur (figure 21). Elle est composée de trois couches : une couche support en polyester (120 μm), une couche intercalaire microporeuse en polysulfone (40 μm) et une couche barrière (couche active) ultra-mince en polyamide (0,2 μm) sur la surface supérieure.

Le tableau 5 résume les caractéristiques géométriques et d'écoulement de la membrane Filmtec NF270 par contre le tableau 7 montre les performances et les conditions d'utilisation de notre membrane de nanofiltration.

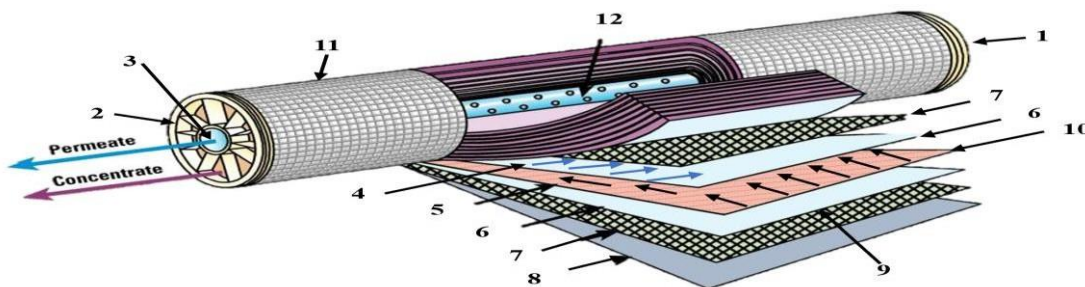


Figure 21. Module de membrane spiralée.

Tableau 5. Caractéristiques géométriques et d'écoulement de la membrane Filmatec NF270.

1	Entrée d'eau.	7	Espaceur.
2	Sortie du concentrat.	8	Matériau de protection.
3	Sortie du perméat.	9	Ligne de soudure des deux membranes.
4	Sens d'écoulement de l'eau brute.	10	Collecteur de perméat.
5	Sens d'écoulement du perméat.	11	Joint d'étanchéité entre module et enveloppe.
6	Membrane.	12	Perforations collectant le perméat.

V.3.3. Mode opératoire

Les expériences de nanofiltration ont été réalisées pour des solutions aqueuses de nitrates de lanthane et nickel dont le volume aqueux est de 35 litres. Toutes les expériences ont été effectuées en mode discontinu (recyclage total) avec un retour total du rétentat et du perméat vers le bac d'alimentation afin de maintenir la concentration constante. Les échantillons de perméat sont prélevés pour analyse par SAA et UV-visible.

a) Nettoyage

Après chaque manipulation, la membrane est nettoyée durant 10 à 15 min par de l'eau de robinet puis par une solution d'acide nitrique 0,1 M pendant 20 minutes et en fin avec de l'eau nanofiltré pour revenir au pH neutre. Avant tout nouvel essai, le flux d'eau est mesuré pour vérifier la perméabilité de la membrane et assurer le maintien des propriétés de la membrane durant la période de manipulation. Un test de lavage est donné par le tableau 7.

Tableau 6. Opérations de lavage de la membrane.

Étapes	pH	Conductivité (µs)
Avant le rinçage	6,0	697
Rinçage avec l'eau de robinet	6,0	534
Rinçage avec l'Acid nitrique	3,0	307
Rinçage avec l'eau nanofiltré	6,5	196

Tableau 7. Performances et conditions d'utilisation de la membrane de nanofiltration.

Nanofiltration NF270-2540	
<i>Caractéristiques physiques</i>	
Longueur (mm)	1016
Diamètre (mm)	61
Poids (kg)	1,8
Surface (m ²)	2,6
Epaisseur (µm)	300
<i>Limites de fonctionnement</i>	
Pression maximale d'utilisation	41 bars
Température maximale d'utilisation	45 °C
Tolérance au chlore libre	< 0,1 ppm
Turbidité maximale à l'entrée	1 NTU
Plage de pH admissible	2- 11
Débit maximal d'alimentation	1,4 m ³ /h
Débit de production (15%)	396 L/h
Taux moyen de rejet en sel	> 97 %
<i>Conditions standard d'utilisation à 25 °C, pH=8</i>	
Concentration à L'alimentation NaCl (MgSO ₄)	2000 ppm
Pression d'alimentation	4,8 bars
Taux de récupération	15

Les solutions des ions métalliques, objet de la filtration, ont été préparées à partir de leurs sels nitrates correspondants à des différentes concentrations. Ces solutions sont préparées avec l'eau distillée (pH =7 et T=25,1 °C) dont la conductivité est de l'ordre de 115,6 µs.

b) Mise en marche de pilote

1. Assurer la fermeture de toutes les vannes par une vérification minutieuse.
2. Mettre en marche le pilote en activant le bouton ON.
3. Fermer la vanne de vidange V1.
4. Ouvrir la vanne V2 tout en fermant la vanne V22 pour le recyclage du perméat.
5. Ouvrir la vanne V3 pour le recyclage de la solution d'alimentation dans le bac d'alimentation.
6. Ouvrir les vannes V7, V10 et V11.
6. Ouvrir la vanne V5 et la vanne V15 pour surveiller les pressions.
7. Pour ajuster les pressions et les débits, réguler simultanément la fermeture de la vanne V3 et l'ouverture de la vanne V4.
8. Pour l'arrêt du système :
 - Fermer les vannes V2, V3 puis V4.
 - Appuyer sur le bouton "ARRÊT".
 - Pour évacuer la solution, ouvrir V1.
 - Fermer toutes les vannes.

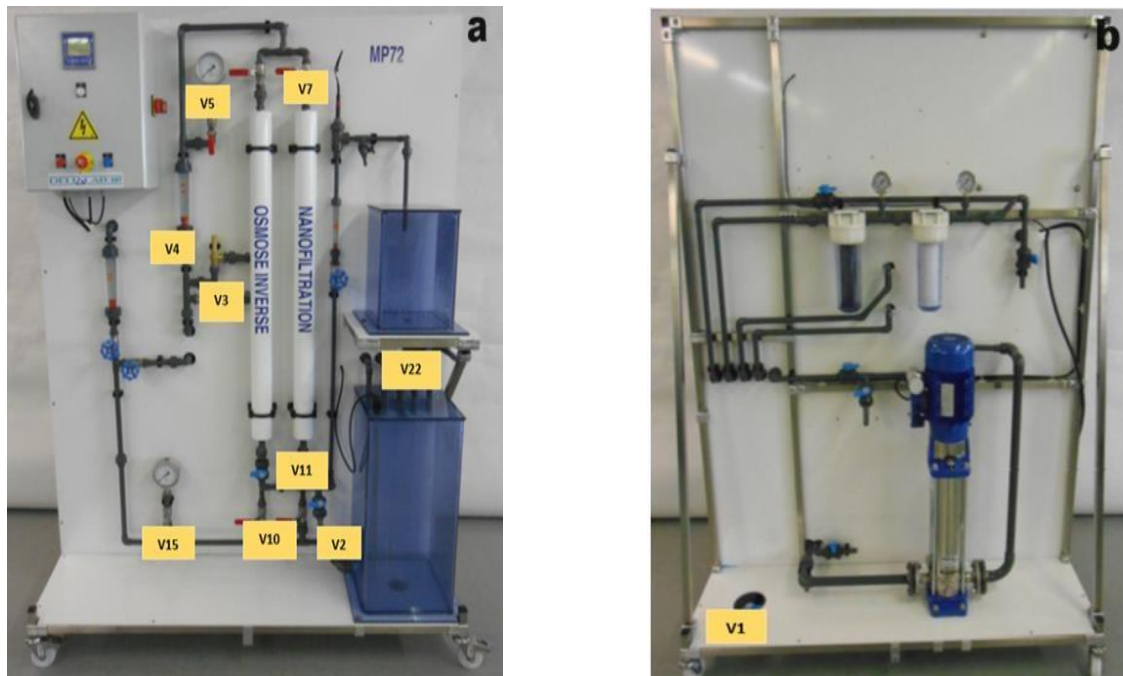


Figure 22. (a) Vue l'avant et (b) l'arrière de pilote.

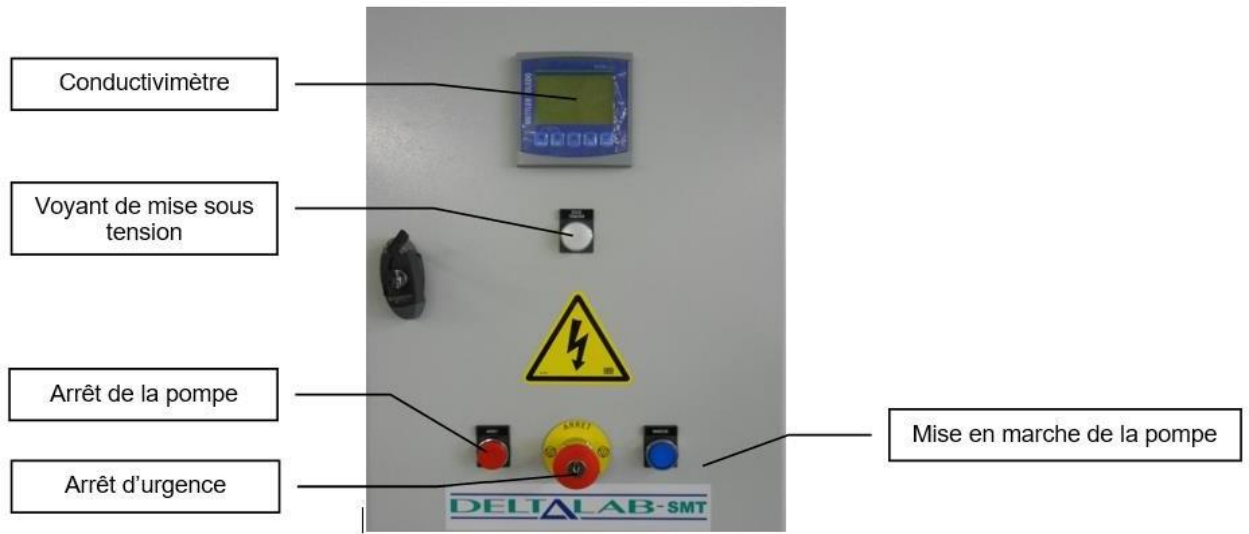


Figure 23. Armoire électrique de contrôle de pilote de nanofiltration.

Résultats & Discussions

I. Introduction

Dans cette partie, nous allons présenter nos différents résultats et les interpréter suivant le fondamental du procédé de la nanofiltration afin d'optimiser le procédé de rétention et de séparation la séparation des ions de lanthane et de nickel et de déceler d'éventuel phénomène.

II. Courbes d'étalonnage du lanthane et du nickel

Les solutions étalons du La(III) et Ni(II), à différentes concentrations, ont été utilisées pour le traçage des courbes d'étalonnage correspondantes (figures 24a et 24b). D'après ces dernières, on remarque que les absorbances évoluent proportionnellement avec les concentrations des ions métalliques dans le domaine des concentrations choisies, et ce pour les deux types de dosage (SAA et UV-Visible). En effet, les métaux de lanthane et de nickel sont quantifiés dans l'intervalle de linéarité de Beer-Lambert. Notons que nous n'avons pas trouvé de problème dans la reproduction des résultats (incertitude inférieure à 2 %).

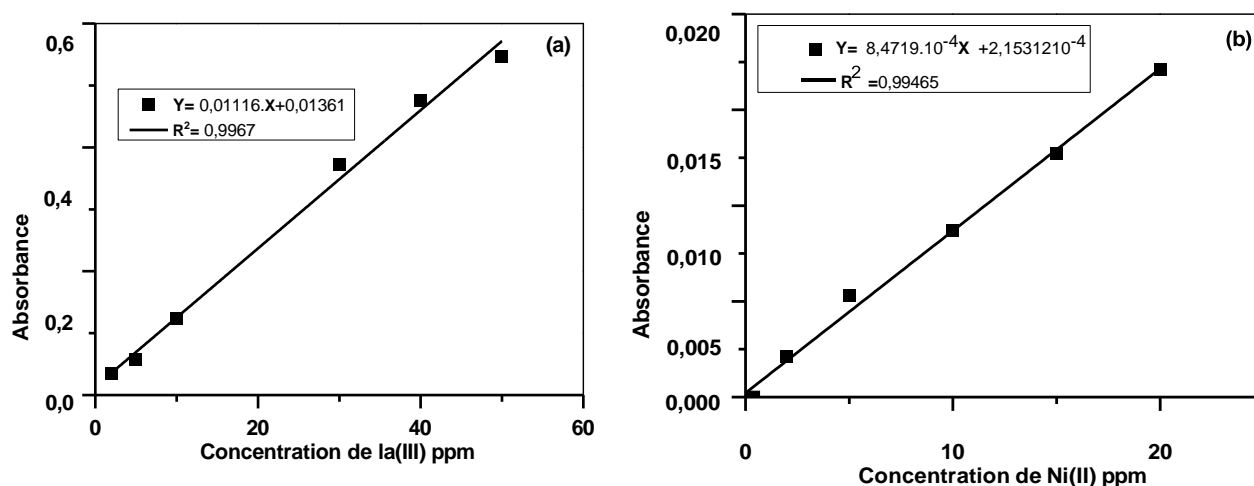


Figure 24. Courbe d'étalonnage : (a) La(III), (b) Ni(II).

III. Etude paramétrique du procédé de séparation des ions de La(III) et Ni(II) par la technique de nanofiltration

III.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant

La perméabilité hydraulique de la membrane de nanofiltration FilmatecNF270 (Lp) au solvant est calculée en utilisant l'équation de *Darcy* (équation 6). Les résultats présentés dans la figure 25 montrent la variation des flux de perméat (solvant ; eau distillée) en fonction de la pression transmembranaire. On remarque que les flux de perméat augmentent proportionnellement avec l'augmentation de la pression transmembranaire de 1 bar à 4 bars. Ceci montre que les flux de perméat suivent la loi de *Darcy* (équation 1). Ils deviennent constants à partir d'une pression à 5 bars dus au phénomène de la polarisation de concentration. Ce phénomène a été trouvé dans des travaux antérieurs portant sur la nanofiltration [34].

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma\Delta\Pi) \quad (6)$$

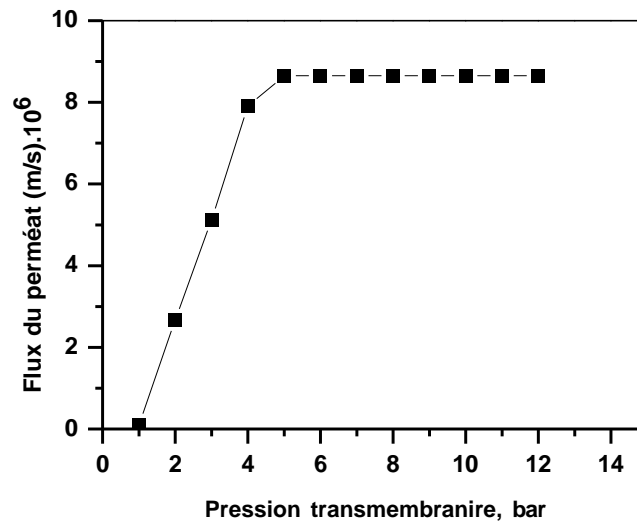


Figure 25. Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire.

Comme on travaille avec des solutions diluées, $\Delta\pi$ peut être négligé (pression osmotique faible) et l'équation de *Darcy* devient sous la forme suivante (équation 7). La perméabilité hydraulique de la membrane (L_p) est calculée en traçant les flux du perméat (solvant) en fonction de la pression transmembranaire dans l'intervalle de proportionnalité (domaine de linéarité). Donc, L_p sera égale à la pente de la droite obtenue (figure 26), la perméabilité hydraulique de la membrane par rapport à sa surface est égale à $2,5854 \cdot 10^{-6} \text{m/s. bar}$.

$$J_v = L_p\Delta p \quad (7)$$

Sous nos conditions opératoires et en utilisant l'eau distillée comme solvant, la perméabilité propre à la membrane utilisée "A" (perméation du matériau membranaire) est donnée suivant l'équation 8. Alors la valeur est de $2,5854 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}$. Par conséquent, la résistance de la membrane au solvant est égale $3,86 \cdot 10^{13} \Omega$ (d'après l'équation 3).

$$L_p = \frac{A}{\rho} \quad (8)$$

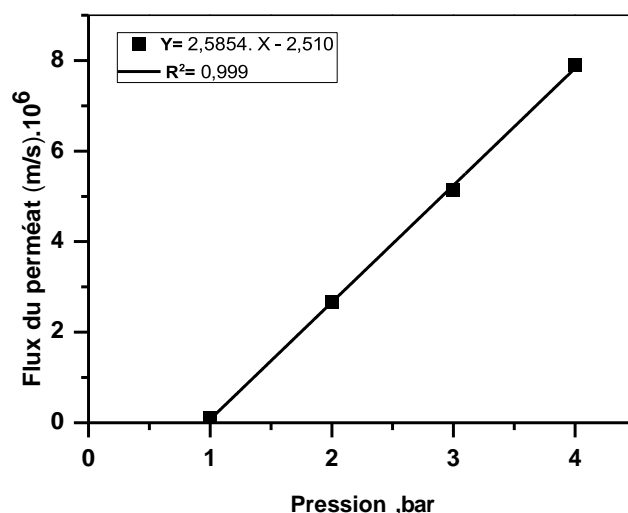


Figure 26. Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire.

III.2. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques

De même on suivra, l'évolution des flux du perméat des différentes solutions de La(III) et Ni(II) en fonction de la pression transmembranaire. Les résultats sont reportés dans la figure 27. On constate aussi que les flux du perméat augmentent avec l'augmentation de la pression, Il atteint un maximum à 4 bars. Au-delà de cette pression, les courbes des différentes solutions nanofiltrées se superposent et le flux du perméat reste constant à cause du phénomène de la polarisation de concentration. Ce dernier s'intensifie en augmentant considérablement la concentration de la phase d'alimentation d'où l'espacement entre les flux des différentes solutions augmentent.

Les courbes de régression des flux du perméat en fonction des pressions transmembranaires dans le domaine de linéarité sont représentées par la figure 28. D'où les valeurs de perméabilités hydrauliques de notre membrane aux différentes concentrations métalliques sont données dans le tableau 8. Ce dernier montre des valeurs pratiquement constantes. Elle a une valeur expérimentale moyenne de $2,6213 \cdot 10^{-6}$ m/s. Cette dernière est dans le même ordre de grandeur ($L_p = 2,71 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) de celle obtenue avec la membrane *Nanomax50* lors de la nanofiltration des ions zinciques [39]. Aussi, elle est plus importante que celle trouvée lors de la séparation de cobalt et nickel ($L_p = 1,083 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) par la même membrane [58]. Ceci est probablement dû au transfert de masse et aux propriétés physicochimiques des métaux en jeu lors de la nanofiltration. On notera que les flux de perméat obtenus par nanofiltration sont supérieurs à ceux de l'osmose inverse.

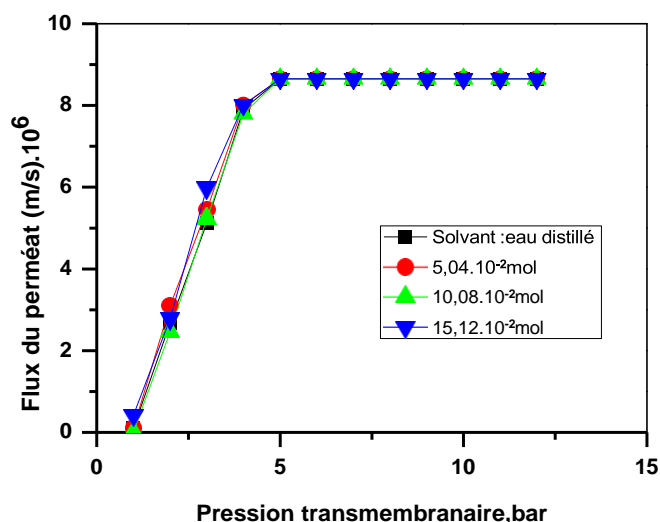


Figure 27. Evolution des flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire.

En effet, la membrane utilisée se comporte de la même manière lors de la nanofiltration des solutions métalliques dans le domaine de concentration choisie (en concentrant trois fois). En comparant cette valeur avec celle obtenue pour l'eau distillée comme solvant qui est de $2,5854 \cdot 10^{-6} \text{m/s} \cdot \text{bar}$, on remarque qu'il n'y a pas une grande différence ce qui montre que la membrane a gardé ses performances de filtration lors du procédé de nanofiltration des ions de lanthane et du nickel.

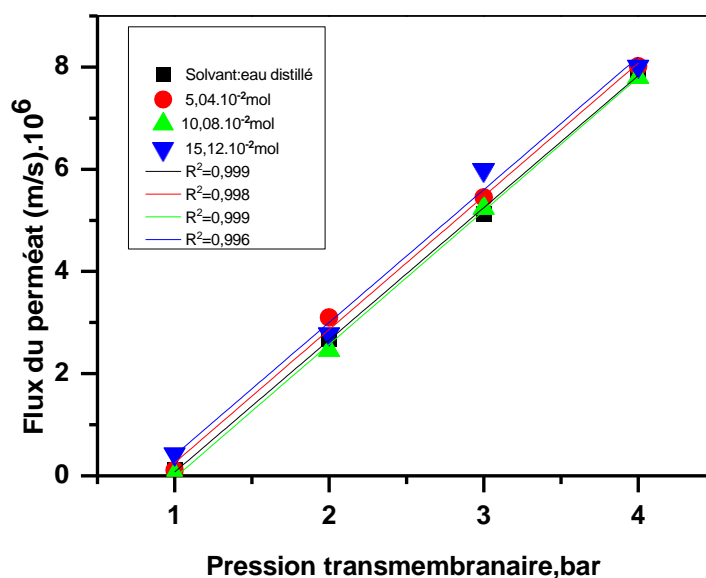


Figure 28. Evolution des flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire.

Tableau 8. Perméabilité hydraulique de la membrane.

Solutions, 10 ⁴ M	14,4	28,8	43,2
Lp. 10 ⁶ m/s. bar	2,6068	2,611	2,5961

III. 3. Etude de prédominance des espèces du lanthane et du nickel nitrate (MEDUSA)

Cette partie est consacrée à l'étude des formes des espèces prédominantes du lanthane (III) et nickel (II) en fonction du pH de travail. Ceci est dans l'intérêt d'avoir une idée sur le mécanisme de transfert de masse et de savoir la forme de l'espèce qui sera la plus éjectée et par conséquent prévoir les rétentions des différents ions mis en jeu lors du procédé de nanofiltration. Ce travail a été effectué à l'aide du logiciel *Medusa* (Make Equilibrium Digrams Using Sophisticated Algorithms ; version gratuite). Les résultats sont montrés dans les figures 34, 35 et 36. Le travail a été fait pour les trois concentrations (29a, 30a et 31a ; 29b, 30b et 31b) respectivement pour le lanthane et le nickel. Les résultats montrent que le lanthane nitrate sous trouve majoritairement sous la forme de La(III) à 100 % dans l'intervalle de pH allant de 0 à 7,5 et ce pour les trois concentrations utilisées. Au-delà de ce pH, il est sous la forme La(OH)₃ à 100 % (susceptible de se déposer comme précipité). D'autre forme d'espèces comme La(OH)²⁺ peut avoir lieu à pH=5 à 5 %.

La simulation faite sur la prédominance du nickel nitrate par le même logiciel et dans les mêmes conditions, a montré que le nickel sous trouve majoritairement (100 %) sous la forme de Ni(II) dans l'intervalle de pH allant de 0 à 6, et ce pour les trois concentrations utilisées. Au-delà de ce pH, il se trouve sous la forme Ni(OH)₂ à 100 % (susceptible de se déposer comme précipité).

Au vue de notre pH de travail (pH=2,8), les espèces de lanthane et nickel diffusables sont sous leur forme libre. Alors ces deux formes ; La(III) et Ni(II) seront éjectées par la membrane par répulsion électrostatique à cause de la charge de la membrane (positive ; PCZ : pH=5,5). Ceci pourra être admis comme mécanisme de transfert de masse lors de la nanofiltration de nos ions métalliques.

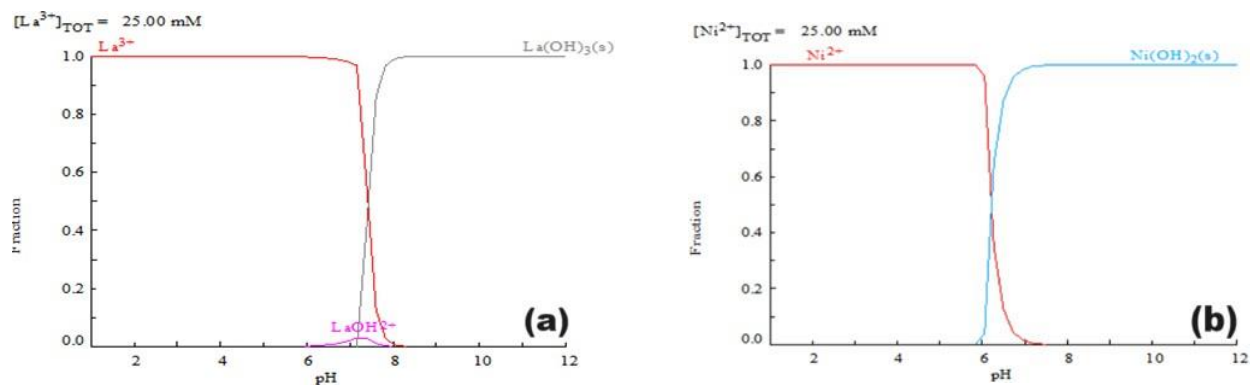


Figure 29. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par MEDUSA
(a)[La (III)]=100ppm , (b)[Ni(II)]= 42 ppm

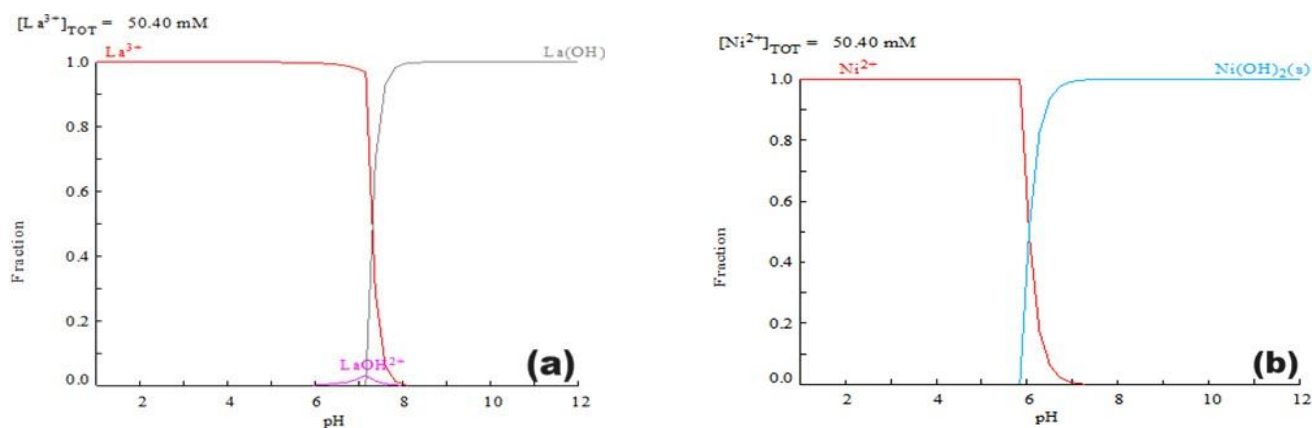


Figure 30. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par MEDUSA
(a)[La (III)]=200ppm , (b)[Ni(II)]= 84ppm

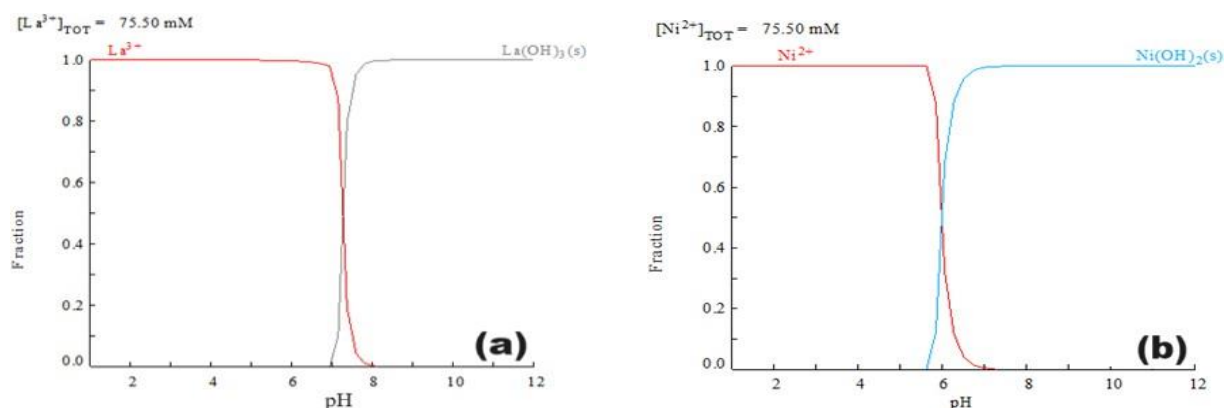


Figure 31. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par MEDUSA
(a)[La (III)]=300ppm , (b)[Ni(II)]= 126ppm

III.4. Etude de prédominance des espèces du lanthane et du nickel nitrate (CHEAQS)

Afin de raffiner les résultats précédents, nous avons étudié la prédominance des espèces de lanthane et nickel nitrate par le logiciel de simulation semi-empirique ; *CHEAQS* (CHemical Equilibria in AQUatic System version 0.2.1.8, gratuite). Le traitement a été fait pour nos trois solutions et dans un intervalle de pH allant de 1-12. Les résultats sont donnés dans les figures 32a, 33a et 34a ; 32b,33b et 34b respectivement pour le lanthane et le nickel. De ces figures, on constate que le lanthane nitrate se trouve sous sa forme libre La(III) dans l'intervalle de pH allant de 1 à 3 quelque soit la concentration initiale. Il est majoritaire à 99,57 % à partir d'une concentration initiale de 100ppm. D'autre forme d'espèces comme le $\text{La}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ peut se former à $\text{pH}=5$. Elle est majoritaire à partir d'une concentration de 300ppm (99,97 %). Aussi, une forme minoritaire est susceptible d'être formée : $[\text{La}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ à 0,005 %.

En effet, le nickel se trouve majoritairement sous la forme libre Ni(II) dans l'intervalle de pH allant de 1 à 4. Il est à 99,89 % à partir d'une concentration initiale de 42ppm. D'autres formes d'espèces peuvent coexister telles que : $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$ à 0,005 % et $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ à 19,86 %. Cette dernière devient majoritaire à pH égal à 5 et à partir une concentration de 126ppm.

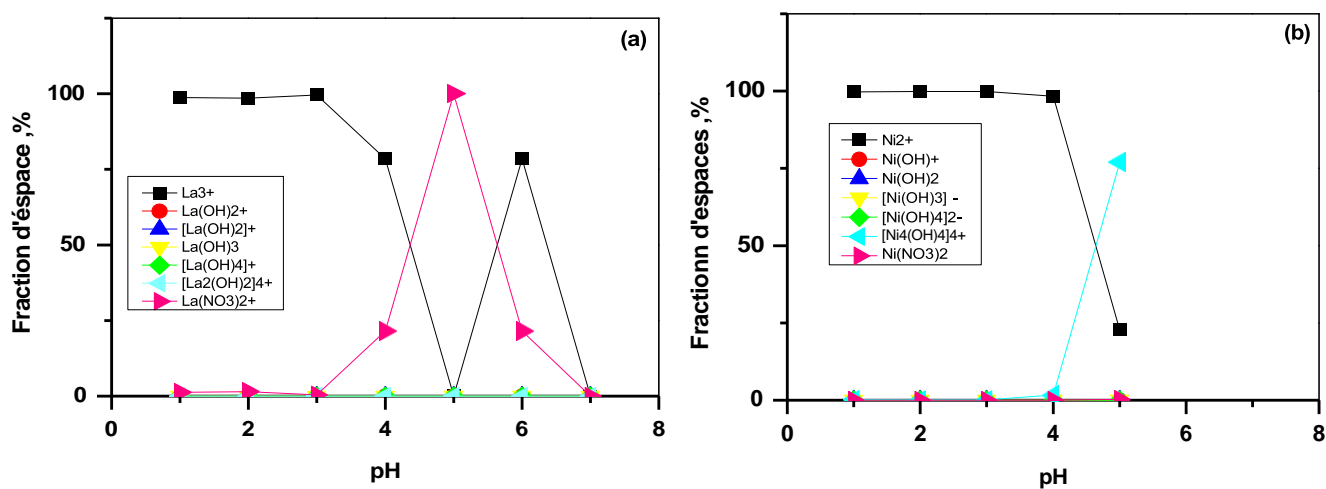


Figure 32. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS
 (a) $[\text{La (III)}] = 100\text{ppm}$, (b) $[\text{Ni(II)}] = 42\text{ppm}$

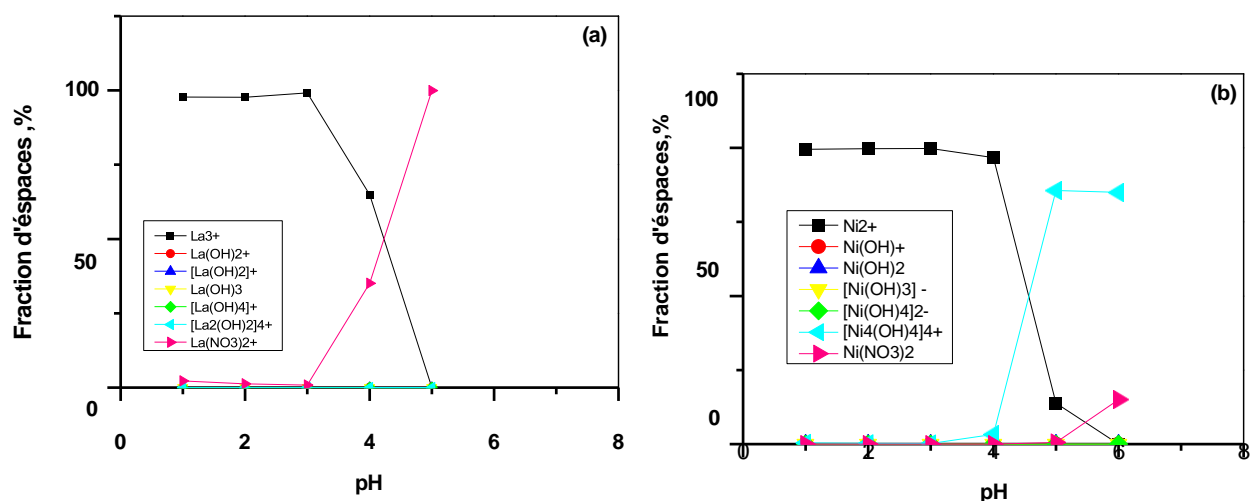


Figure 33. Fraction d'espèces du La (III) et Ni(II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS
(a) [La (III)] = 200ppm , (b) [Ni(II)] = 84ppm

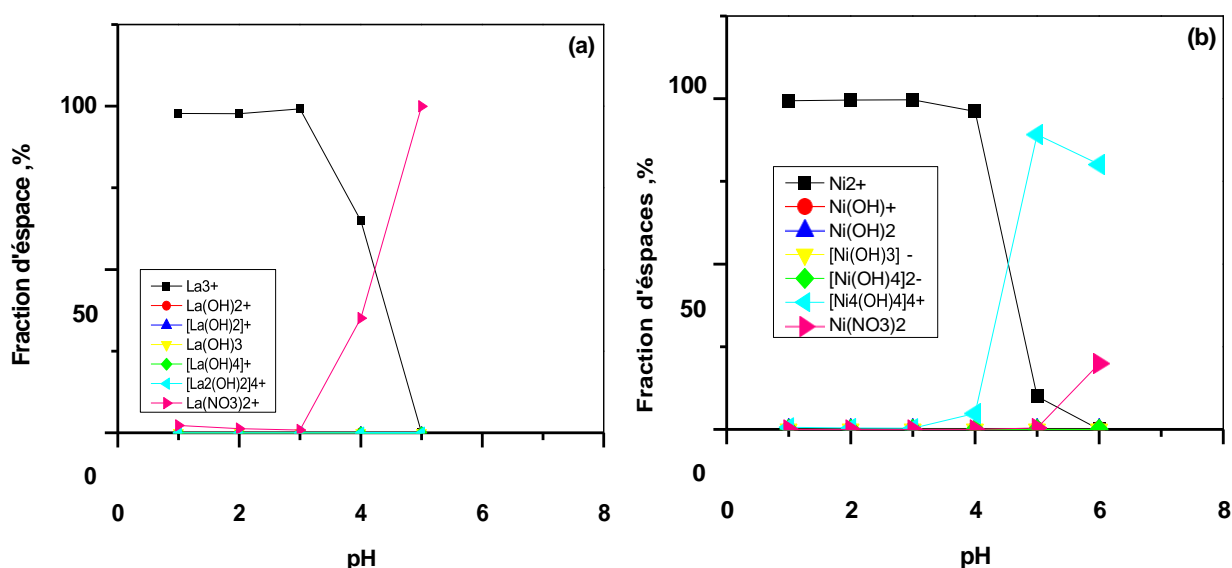


Figure 34. Fraction d'espèces du La (III) et Ni (II) en fonction du pH, donnée par CHEAQS
(a) [La (III)] = 300ppm , (b) [Ni(II)] = 126ppm

L'étude comparative de la prédominance des espèces de lanthane et nickel par les deux logiciels de simulation, nous a permis de déceler les formes prédominantes des ions métalliques dans nos conditions opératoires (pH=2,8). Le tableau 9 récapitule les espèces qui peuvent influencer le mécanisme de transfert de masse lors de la nanofiltration.

Tableau 9. Récapitulation des formes d'espèces de lanthane et nickel.

Métal	C(ppm)	Medusa		Cheaqs	
		pH	Fraction(%)	pH	Fraction(%)
La(III)	100	0-7,5	100	1-3	99,57
Ni(II)	42	0-6	100	1-4	99,89

III.5. Etude diffusionnelle de la nanofiltration des ions métalliques

III.5.1. Contribution globale dans le mélange

L'intérêt de cette étude est de déterminer la contribution globale des deux métaux à différentes concentrations, dans le transfert de masse lors de la nanofiltration.

En utilisant l'équation des flux limites (9), on peut déterminer les différents paramètres. Lorsqu'on porte le flux limite (J_{∞}) en fonction du logarithme de la concentration initiale en métaux, l'équation 4 devient sous la forme suivante (équation 10). Les résultats sont donnés par la figure 35. D'après cette dernière, on obtiendra une pente négative d'où la constante globale de transfert de masse (K) est égale à $2,7471 \cdot 10^{-6}$ m/s.

En effet, la constante globale de diffusion (D) dans le milieu de travail est $8,2413 \cdot 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ (suivant l'équation 11).

$$\frac{C_m}{C_0} = \exp\left(\frac{J_{\infty}}{K}\right) \quad (9)$$

$$J_{\infty} = K \ln C_m - K \ln C_0 \quad (10)$$

$$K = \frac{D}{e} \quad (11)$$

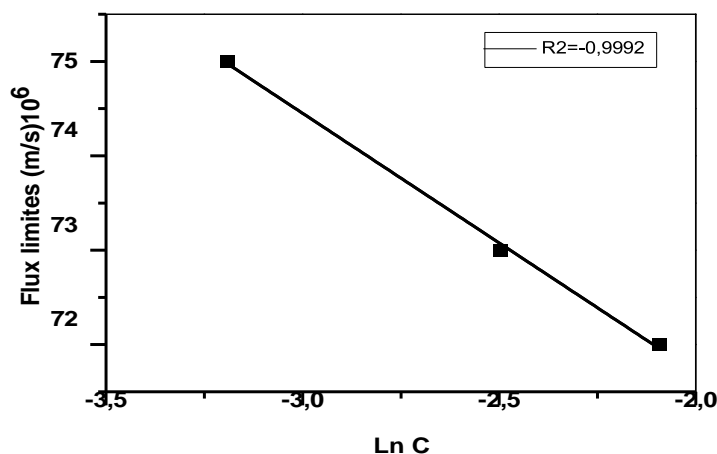


Figure 35. Variation des flux limites en fonction de la concentration initiale du mélange métallique, pH=2,80

III.5.2. Contribution individuelle dans le mélange

Dans cette étude, on s'intéresse à évaluer la contribution de chaque métal, pris séparément dans le mélange, lors du transfert de masse durant la nanofiltration. Puisqu'on travaille avec un mélange équimolaire, la contribution des ions de lanthane et de nickel dans le transfert de masse sera équitable. Alors, de même que précédemment, nous avons déterminé le coefficient de transfert de masse et celui de diffusion des deux métaux. Les résultats sont donnés par la figure 36. Donc, la constante de transfert de masse de chaque métal est égale à $2,7470 \cdot 10^{-6}$ m/s et celle de diffusion est de $8,2413 \cdot 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$.

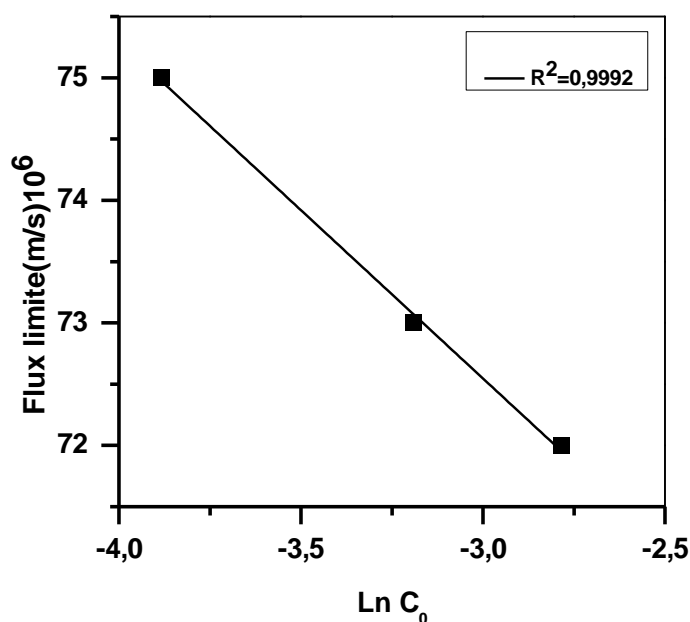


Figure 36. Variation des flux limites en fonction de la concentration initiale en métal, pH=2,80

D'après ces résultats comparatifs, on constate qu'il n'y a pas de différence dans la diffusion et par conséquent dans le transfert de masse entre les deux ions métalliques malgré que les tailles des deux ions métalliques soient différentes. Ceci confirme notre hypothèse quant à le mécanisme de transfert de masse qui reposait sur les effets de charge (charge positive) plus que de taille (contre-ion).

III.6. Influence de la pression transmembranaire sur la conversion

Afin d'évaluer les conditions de filtration lors de la nanofiltration du mélange métallique équimolaire, nous avons suivi la variation de la conversion Y (équation 4) en fonction de la pression transmembranaire. Les résultats sont donnés dans la figure 37. D'où, on remarque que la conversion de la nanofiltration des ions de Ni(II) et La(III) augmente de 0 à 16,07 % pour une concentration de 100 ppm lorsqu'on augmente la pression transmembranaire de 1 à 4 bars.

Toutefois, elle commence à diminuer en se stabilisant à partir de 7 bars. On conclue que les ions de lanthane et nickel sont mieux nanofiltrés dans l'intervalle de concentration choisie et sous une pression effective de 4 bars. Cela permet d'économiser davantage de l'énergie. En utilisant les équations 12 et 13 respectivement pour la pression osmotique et la pression transmembranaire réelle, celle-ci deviendra égale à 3,993 bars d'où la pression osmotique est de 0,007 bar. Cette dernière est faible à cause des solutions métalliques diluées.

$$\pi = jRTC \quad (12)$$

$$\Delta P_{\text{réel}} = \Delta P_{\text{eff}} - \Delta \pi_{\text{osm}} \quad (13)$$

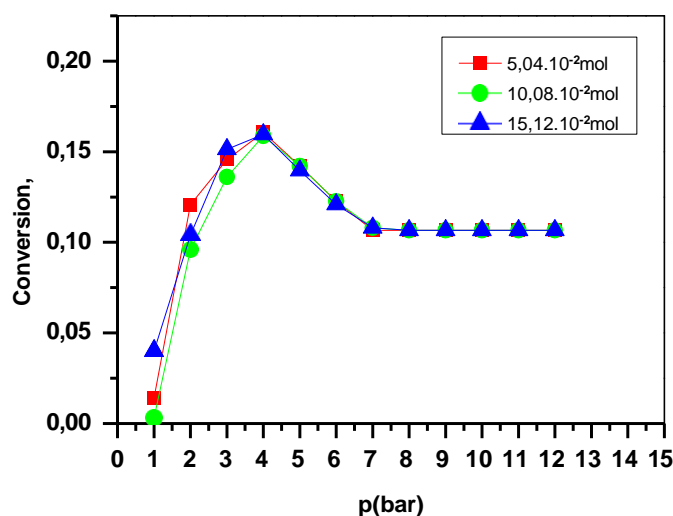


Figure 37. Influence de la pression transmembranaire sur la conversion lors de nanofiltration pH=2,80, T= 296 K

III.7. Influence de la pression et de la concentration sur la rétention

L'étude de l'influence de la pression transmembranaire sur la rétention des ions de La(III) et Ni(II), à partir de leur mélange synthétique équimolaire, est réalisée à partir de différentes concentrations en milieu acide (pH=2,8). Les résultats sont représentés par les figures 38 et 39 respectivement pour le lanthane et le nickel. La rétention des ions métalliques a été calculée en utilisant l'équation 1

On remarque que la rétention augmente en fonction de l'augmentation de la pression transmembranaire qui constituait la force motrice de la technique de filtration puis elle devient constante. Ceci est expliqué aussi par l'augmentation du transfert de masse dû à l'augmentation de l'écoulement. Le tableau 10 donne les conditions optimales de la rétention des ions métalliques mis en jeu dans le procédé de nanofiltration.

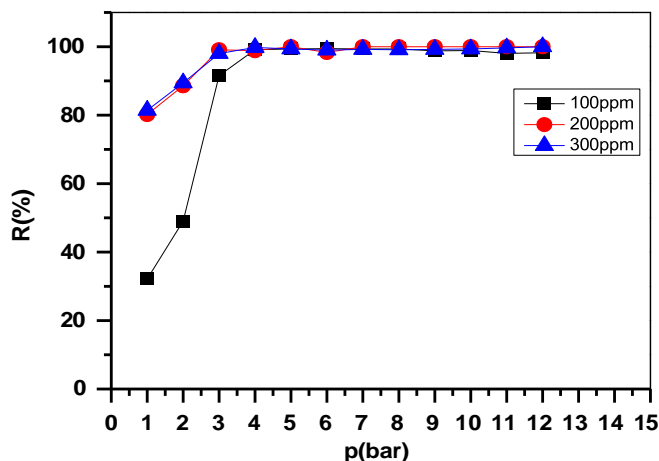


Figure 38. Influence de la pression transmembranaire sur la rétention de La(III) ; pH=2,8.

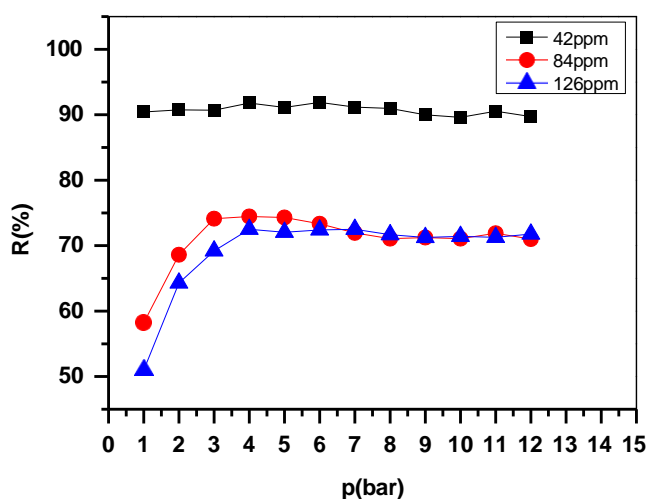


Figure 39. Influence de la pression transmembranaire sur la rétention de Ni(II) ; pH=2,8.

Tableau 10. Conditions optimales de la nanofiltration des ions métalliques.

Métaux	La(III)		Ni(II)
pH	2,8		
R (%)	99,44	100	91,79
P (bar)	4	7	4
C (ppm)	200		42

D'après le tableau 10, les taux importants de rétention des ions de La(III) et Ni(II) reflètent les avantages de la technique de nanofiltration. La petite différence obtenue entre la rétention du La(III) et Ni(III) est due à la taille de l'ion lanthane qui est plus volumineux par rapport à celui du nickel. Donc il sera plus éjecté loin de la membrane (effet de taille). Au vue des

pressions transmembranaires optimaux, on peut admettre une pression optimale réelle de 3,99 bars afin d'économiser de l'énergie mis en jeu dans le procédé.

III.8. Effet du contre-ion sur la rétention des ions métalliques

L'étude de l'influence du contre-ion sulfate sur le transport membranaire lors de la nanofiltration des ions Ni(II) et La(III), est réalisée en ajoutant un sel divalent de sulfate de sodium. Donc, différentes quantités de sel sont ajoutées aux solutions initiales d'alimentation à différentes stœchiométries. Les conditions opératoires optimisées précédemment sont maintenues constantes. Les résultats sont illustrés dans les figures 40. Le tableau 11 donne les résultats optimaux de la nanofiltration des ions métalliques, à partir de proportion différente, en présence du contre-ion sulfate.

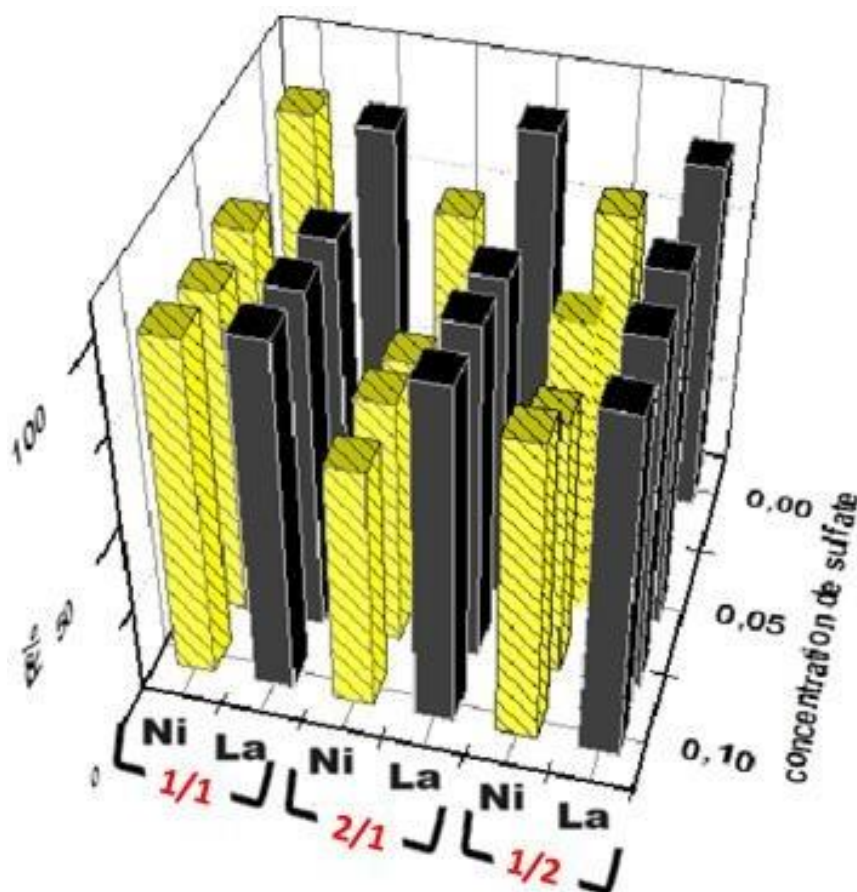


Figure 40. Variation de la rétention des ions de La(III) et Ni(II).

pH=2,80 ; pH= 4 bars.

Tableau 11. Résultats optimaux de la nanofiltration La(III) et Ni(II) en présence du contre-ion sulfate.

	La(III)		Ni(II)	
	C _{sel} (mol/L)	R (%)	C _{sel} (mol/L)	R (%)
La=2Ni	0,05	99,74	0,1	85,05
Ni=2La	0	100	0	74,24
La=Ni	0,1	98,82	0,1	95,05

Du tableau 11 on constate que la rétention des ions de La(III), à partir de leur mélange avec nickel, est meilleure quelque soit la concentration initiale d'alimentation. Elle atteint les 100% lorsque le nombre de mole du nickel est prépondérant et sans ajout du contre-ion sulfate. Cette valeur de rétention reste pratiquement équivalente à celle trouvée en présence des nitrates comme contre-ion (99,44 %). Ceci montre que la rétention est basée beaucoup plus sur les effets de taille que de charge. Ce résultat respecte le fondamental du transfert de masse lors de la nanofiltration.

Tandis que, le nickel est mieux retenu (95 %) lorsqu'il est en quantité équitable avec le lanthane, en présence de 0,1 M de contre-ion sulfate. On constate que la rétention du nickel s'est améliorée par rapport à celle trouvée en présence des nitrates comme contre-ion (91,79%). Ceci est en accord avec le fondamental de la technique de nanofiltration qui prévoit l'augmentation de la rétention en augmentant le volume et la charge du contre-ion.

CONCLUSION

Le long des expériences menées sur l'étude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation du lanthane et nickel, à partir de leur mélange synthétique équimolaire, par la technique de nanofiltration, nous a permis de déceler les résultats suivants.

1. Le dosage du lanthane est fait par la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible alors que celui du nickel est réalisé par la spectrophotométrie d'absorption atomique dans des intervalles de linéarité correspondants (Linéarité de Beer-Lambert) avec une incertitude inférieure à 2%.
2. La perméabilité hydraulique de la membrane au solvant est égale à $2,5854 \cdot 10^{-6} \text{ m/s.bar}$ (par rapport à la surface de la membrane). Notons que les flux du perméat ont respecté la loi de *Darcy* (jusqu'à 4 bars). Un phénomène de polarisation de concentration est détecté à partir d'une pression transmembranaire de 5 bars.
3. Tandis que la perméabilité propre de la membrane à l'eau "A" (perméation du matériau membranaire) est de $2,5854 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1} \cdot \text{s}$. Par conséquent, la résistance de la membrane au solvant est égale $3,86 \cdot 10^{13} \Omega$ (d'après l'équation 3).
4. La perméabilité hydraulique moyenne de la membrane aux solutions métalliques est de $2,6213 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$. Le même phénomène est obtenu que dans le cas du solvant, il s'intensifie en augmentant considérablement la concentration initiale de la phase d'alimentation (en concentrant trois fois), et l'espacement entre les flux des différentes solutions deviendra plus important. On constate que malgré ce phénomène de polarisation de concentration, la membrane a gardé ses performances de filtration.
5. L'étude comparative de la prédominance des espèces de lanthane et nickel par les deux logiciels *MEDUSA* et *CHEAQS*, a montré que les ions se trouvent majoritairement (99,57 % à 99,89 %) sous leur forme libre (La^{3+} et Ni^{2+}) dans notre milieu de travail (pH= 2,8, concentration du mélange 100 ppm et 42 ppm). Alors ces deux formes ; La(III) et Ni(II) seront éjectées par la membrane par répulsion électrostatique à cause de la charge de la membrane (positive ; PCZ : pH=5,5). Ceci pourra être admis comme mécanisme de transfert de masse lors de la nanofiltration de nos ions métalliques.
6. Etude diffusionnelle a montré qu'il n'y a pas de différence dans la diffusion et par conséquent dans le transfert de masse entre les deux ions métalliques malgré que les tailles des deux ions métalliques soient différentes. Ceci confirme notre hypothèse quant à le mécanisme de transfert de masse qui reposait sur les effets de charge (charge positive) plus que de taille (contre-ion).
7. La conversion de la nanofiltration des ions de Ni(II) et La(III) est de 16,07 % à une pression optimale de 4 bars, pour une concentration initiale d'alimentation de 100 ppm. Alors, la

pression transmembranaire réelle est de 3,99 bars (en absence de la pression osmotique). Cela permet d'économiser davantage de l'énergie.

8. A cette pression, les rétentions obtenues sont de 99,44 % et 91,79 % respectivement pour le lanthane et nickel, à partir des concentrations du mélange 200 ppm et 42 ppm.

9. L'effet du contre-ion sulfate sur la séparation des ions métalliques a montré des augmentations en rétention : La (99,74 %), Ni (95,05 %). On note que le lanthane est mieux retenu sans l'ajout du contre-ion sulfate mais avec une proportion inférieure par rapport au nickel dans le mélange.

Références

- [1] Fabrice Fourcot, Séparation Des Terres Rares Au Moyen De Composés Organophosphorés Acides, Etude Structure-Activité Par Modélisation Moléculaire, 1991, Thèse De Doctorat, Université Paris.
- [2] Avom. J, Et Al, (2001), Adsorption Isotherme De L'acide Acétique Par Des Charbons d'origine Végétale, African., Journal Of Science And Technologie, 2(2), 1-7.
- [3] Benaissa. A, Optimisation Des Conditions Opératoires De L'extraction De La (III), Cd (II) et pb(II) Par Les Résines Lewatit, 2017, Thèse De Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.
- [4] Shigendo Akita, Hiroshi Takeuchi, H, (1995), Cloud-Point Extraction of Organic Compounds from Aqueous solutions with Non-ionic Surfactant, Sep. Sci. Techno, 30(5), 833-846.
- [5] Abderraouf Soukeur, Valorisation Des Eléments De Terres Rares Par Procédés Membranaires (Etr Lourds), 2022, Thèse De Doctorat, Université De Rennes 1.
- [6] Sefrou Zeyneb, Séparation Des Ions De Lanthane (III) Par La Technique De Point De Trouble. Optimisation Expérimentale Et Statistique, 2020, Thèse De Doctorat, Université Abou -Bekr Belkadi, Tlemcen, Algérie.
- [7] Bru K., Christmann P, Labbe J.F, Lefebvre G, (2015), Panorama Mondial Du Marche Des Terres Rares, Rapport Public, Brgm/Rp, 194.
- [8] Yang, X, Et Al, (2017), Cloud Point Extraction-Flame Atomic Absorption Spectrometry for Reconcentration Determination of Trace Amounts of Silver Ions In Watsamples, Saudi journal Of Biological Sciences, 24(3), 589-594.
- [9] B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan Et S. Alvarez, (2008), Covalent Radii Revisited, Journal Homepage, 2832 - 2838.
- [10] M. Kaid, Synthèse D'acides Phosphoniques & Préparation De Catalyseurs, Application A La Catalyse Et A L'extraction Du Zn (Ii), Cu (Ii) Et La (Iii), 2009, Thèse De Doctorat, Université Abou -Bekr Belkadi, Tlemcen, Algérie.
- [11] Mohammadi, S.Z., Et Al, (2011), Applicability of Cloud Point Extraction for The Separation Trace Amount of Lead Ion in Environmental and Biological Samples Prior To Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Arabian Journal of Chemistry, 9, 610-615.
- [12] S. Archana, (2013), Synthesis and Characterization of Schiff Base Salicylaldehyde and Thiohydrazones and Its Metal Complexes, Journal ,4, 152-154.

- [13] W.A. Mahmoud, A.A.S Al-Hamdani, B.A. Jasim, (2017), Synthesis and Characterization of Some New Metal Complexes With 2-(2-(2-Hydroxybenzylidene Amino) Ethyl] Isoindoline-1,3-Dione, Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences (Rjpbcs), 8, On Page 305.
- [14] Erjun Zhao, Zhijian Wu, (2008), Electronic and Mechanical Properties Of 5d Transition Metal Mononitrides Via First Principles, Journal of Solid-State Chemistry, 181(10), 2814–2827.
- [15] Boukelkoul Mebarek, Propriétés Magnéto-Optiques Des Couches Ultraminces Et Des Slabs A Base De Métaux De Transition, 2013, Thèse Doctorat, Université Sétif 1.
- [16] Slimani Assia, Etude De La Sélectivité D'extraction Du Cobalt (II) Et Du Nickel (II) Par L'acide Caprique, 2022, Thèse De Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra.
- [17] Baudchon, G., Isee - F., Mazzeo, Ieom, (2002), Le Nickel. Indication Précise De La Source, Journal Of Power Sources, 87, 823 - 988845.
- [18] Tricart Jean, (1958), Développement De La Production De Nickel, Journal L'information Géographique, 22(3), 107-108.
- [19] A. Gürses. Dogar C. Yalcin M. Acikyildiz M. Bayrak R And Karaca S, (2006), the Adsorption Kinetics of The Cationic Dye, Methylene Blue, Onto Clay, Journal of Hazardous Materials, 13, 217–228.
- [20] Moore J. W, (1991), Inorganic Contaminants of Surface Water. Research And Monitoring Priorities (1^{er} éd), Edition Du Springer- Verlag, Newtok.
- [21] Amin Maher, Morteza Sadeghi, Ahmad Moheb, 2014, Elimination Des Métaux Lourds De L'eau Potable Par Nanofiltration optimisation De La Technologie Membranaire Et Des Processus Par Réponse Méthodologie De Surface, Journal Homepage, 352, 166–173.
- [22] Adam, M. R., Hubadillah, S. K., Esham, M. I. M., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Ismail, A. F., & Jaafar, J, (2019), Adsorptive Membranes for Heavy Metals Removal from Water, Journal Membrane Separation Principles and Applications, 361–400.
- [23] Remy Audinos, (1983), Les Membranes Artificielles, 127, Presses Universitaires De France, Paris.
- [24] Aoufi. B, Didi. M. A., Azzou. A, (2020), Influence of Operating Conditions on The Retention of Severe Industrial Wastewater by Nanofiltration, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1–15.
- [25] Loeb. S., Sourirajan. S, (1963), Sea Water Demineralization by Means of An Osmotic Membrane, Journal Environmental Science, Chemistry, 38, 117–132.

- [26] Naima, Séparation De Zinc Par La Technique De Nanofiltration Par La Membrane Nanomax50 ,2004, Thèse De Doctorat, Université Rennes 1.
- [27] S. Moulik, S. Moulik, S. Parakala, S. Sridhar, And S. Sridhar, (2018), Tackling Challenging Industrial Separation Problems Through Membrane Technology,” Journal Membrane Processes, 1–35.
- [28] T.M. Ghasemi, A.R. Keshtkar and S.J. Safdari, (2018), Selective Concentration of Uranium from Bioleach Liquor of Lowgrade Uranium Ore by Nanofiltration, Journal Hydrometallurgy 178, 106–115.
- [29] Fan-Xin Kong , Jin-Fu Chen , He-Ming Wang , Xiao-Ning Liu , Xiao-Xia WenMao , Chun-Mao Chen , Yuefeng F. Xie , 2017,Application Of Coagulation-Uf Hybrid Process For Shale Gas Fracturing Flowback Water Recycling: Performance And Fouling Analysis Journal,524, 460-469
- [30] Tansel, B., Sager, J., Rector, T., Garland, J., Strayer, R. F., Levine, L., Bauer, J., (2006), Significance of Hydrated Radius and Hydration Shells on Ionic Permeability During Nanofiltration in Dead End and Cross Flow Modes, Journal Separation and Purification Technology, 51(1), 40–47.
- [31] R. Audinos, P. Isoard, (1986), Glossaire Des Termes Techniques Des Procèdes A Membrane, Société Française De Filtration.
- [32] L. W. Jye And A. F. Ismail (2016), Nanofiltration Membranes : Synthèses, Caractérisation, And Applications, (1^{er}éd),183.
- [33] J.P. Brun, (1989), Procèdes De Séparation Par Membrane ; Transport, Techniques Membranaires, Application, Masson Paris Milan Barcelone Mexico, 88-136.
- [34] Aoufi Boutheyna, Extraction Et Purification Par Nanofiltration Et Osmose Inverse De Métaux. Etude De La Sélectivité, 2020, Thèse De Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [35] C. E. Meloan, (1999), Chemical Separations: Principles, Techniques and Experiments. Nashville, 768, John Wiley & Sons.
- [36] P. E. Joël and M. R. Odendaal (1996), Water Treatment Membrane Processes. American Water Works Association, (1^{er} Ed), 320,Mcgraw-Hill.
- [37] Hanane Aburideh, Préparation Et Caractirisations Des Membranes Polymériques Pour Des Applications Dans Le Traitement Des Eaux,2020, Thèse Doctorat, Université Saad Dahlab De Blida.
- [38] El Khabbaze, Osmose Inverse Et Nanofiltration,2008, Thèse Doctorat, Université De Rabat Maroc.

- [39] Belkhouche, N., Didi, M.A., Taha, S., Benfares, N., (2009), Zinc Rejection From Leachate Solutions Of Industrial Solid Waste—Effects Of Pressure And Concentration On Nanofiltration Membrane Performance, *Journal Desalination* ,239(1-3), 58.
- [40] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal,(2013) ,Removal Of Heavy Metal Ions By Nanofiltration ,*Journal Desalination*, 315 , 2-17.
- [41] Ramanl.P., Cheryan M., Rajagopalan N., (1994), *Chemical Engineering Progress*, Consider Nanofiltration for Membrane Separations ,90(3) ,68.
- [42] L.B. Chaudhari and Z.V.P. Murthy, *J. Environ. Manage*, 2010, Treatment of Landfill Leachates by Nanofiltration,91, 1209.
- [43] Rios, G. M., Joulie, R., Sarrade, S. J., Carles, M. (1996), Investigation of Ion Séparation by Microporeuse Nanofiltration Membranes, *Aiche Journal*, 42(9), 2521–2528.
- [44] Aptel. P, Moulin. P, Quemeneur. F., (2002), *Microfiltration Et Ultrafiltration : Conduite Des Essais Pilotes*, 102, Club Français Des Membrane.
- [45] J. Palmeri, P. Blanc, (1999), Theory of Pressure-Driven Transport Of Neutral Solute And Ions In Porous Ceramic Nanofiltration Membranes, *Journal Of Membranes Science*, 160,141 – 170.
- [46] G. Cueille, (1994), Nanofiltration Mineral Membranes For Cane Sugarrefining Process, *Eurexpo, Pollutec, Journal Membranes Et Environnement*.
- [47] Benjamin Espinasse,(2003), *Approche Théorique Et Expérimentale De La Filtration Tangentielle De Colloïdes : Flux Critique Et Colmatage. Génie Des Procèdes. Université Paul Sabatier - Toulouse Iii. Français*.
- [48] M. Metaiche, (2014), *Technologie Membranaire*, 83.
- [49] E. Korzhova, *Influence De La Modification De Membranes Commerciales Par Pulvérisation Electrostatique Et Depot Plasma De Polymères Charges Sur Les Performances De Filtration*, 2020, Thèse De Doctorat, Université De Franche comte. France.
- [50] A. G. Fane, C. Tang, R. Wang, (2011), *Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, And Reverse Osmosis, Treatise on Water Science*, 301-335.
- [51] Z. F. Cui, Y. Jiang, R. W. Field, (2010), *Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology And applications in Food and Bioprocessing*, Butterworth–Heinemann, Elsevier, Uk, 12, 18.
- [52] C. Charcosset, (2012), *Principal son Membrane and Membrane Processes, Membrane Processes Biotechnologies and Pharmaceutics*, 1–41.

- [53] B. Vital, J. Bartacek, J.C. Ortega-Bravo, D. Jeison, (2018), Treatment of Acid Mine Drainage by Forward Osmosis: Heavy Metal Rejection and Reverse Flux of Draw Solution Constituents. *Chemical Engineering Journal*, 332, 85–91.
- [54] A. Miraoui, Analyse Et Extraction Liquide-Solide De Polluants Inorganiques (Th (Iv), Nd (Iii) Et Sm (III)) Par Des Extractants Magnétiques,2016, Thèse De Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.
- [55] D. Kuss, Applicabilité De La Mesure De Pollution Par Spectrophotométrie UV/Visible Et Des Techniques D'identification De Système,2010, Thèse De Doctorat, Université De Strasbourg, France.
- [56] A. Camut, Mise En Place Du Contrôle Terminal Des Préparations D'anticancéreux Injectables Par Spectrométrie UV-Visible-Irtf, Multispec a l'unité de pharmacie Clinique et Cancérologique de L'hôpital Bon Secours de Metz : Aspects Analytiques et Organisationnels ,2009, Thèse De Doctorat, Université Henri Poincaré, France.
- [57] Benazzouze Henen, L'extraction Liquide-Solide Du Mélange Chrome (III) & Fer (III) Par La Résine Chelex 100 ,2016, Thèse De Doctorat, Université Abou Bekrbelkaid, Tlemcen, Algérie.7
- [58] Belkhouche, N.-E., Merad, N. S., Mesli, M., Sefrou.Z., (2018). Separation Of Cobalt and Nickel by Nanofiltration Using a Filmtec Membrane. *Euro-Méditerranéen Journal For Environmental Intégration*, 3(1).

Résumé

Ce travail porte sur la séparation des ions de La(III) et Ni(II) à partir de leur mélange synthétique équimolaire, par la technique de nanofiltration en mode de recyclage total avec la membrane Filmtec NF270-2540. Les résultats montrent que la perméabilité du solvant (eau distillée) est similaire à celle trouvée avec les solutions métalliques, même en triplant la concentration initiale de l'alimentation. Les logiciels de simulation semi-empirique (MEDUSA, CHEAQS) ont montré que le lanthane et le nickel se présentent majoritairement sous leur forme libre respectivement à 99,57% et 99,89%. Alors, l'étude diffusionnelle a montré qu'il n'y a pas de différence dans le transfert de masse entre La(III) et Ni(II) ce qui stipule que le mécanisme de transfert repose sur les effets de charge plutôt que de taille des ions. Ceci est en accord avec PCZ de la membrane. Le procédé de nanofiltration des ions métalliques a montré une conversion de 16,07% à une pression transmembranaire réelle de 3,99 bars en absence de pression osmotique. Dans ces conditions, les rétentions sont de 99,44% pour le lanthane et 91,79% pour le nickel à partir respectivement des concentrations de 200 ppm et 42 ppm. En outre, le contre-ion sulfate a amélioré la rétention des deux métaux, bien que le lanthane soit mieux retenu sans le contre-ion sulfate lorsqu'il est présent en proportion inférieure avec le nickel dans le mélange.

Mots clés : Nanofiltration, membrane Fimatec NF270-2540, La(III), Ni(II), Simulation, contre-ion

Abstract

This work focuses on the La(III) and Ni(II) separation from their synthetic equimolar mixture, using the nanofiltration technique in total recycling mode with the Filmtec NF270-2540 membrane. The results show that the solvent (distilled water) permeability is similar to that found with metal solutions, even when increasing the initial feed concentration. Semi-empirical simulation software (MEDUSA, CHEAQS) shows that lanthanum and nickel are predominantly in their free form, at 99.57% and 99.89% respectively. Then, the diffusional study shows that there is no difference in mass transfer between La(III) and Ni(II), stipulating that the transfer mechanism relies on charge effects rather than ion size. This is in good agreement with PCZ of the membrane. The nanofiltration process for metal ions shows a conversion of 16.07% at an actual transmembrane pressure of 3.99 bar in the absence of osmotic pressure. Under these conditions, retentions are 99.44% for lanthanum and 91.79% for nickel from concentrations of 200 ppm and 42 ppm respectively. In addition, the sulfate counter-ion improves the retention of both metals, although lanthanum was better retained without the sulfate counter-ion when it is present in lower proportions with nickel in their mixture.

Keywords : Nanofiltration, Fimatec NF270-2540 membrane, La(III), Ni(II), Simulation, counter-ion

ملخص

يركز هذا العمل على فصل أيونات اللانثانوم (III) والنيكل (II) من خليطهما الاصطناعي المتساوي المولات، باستخدام تقنية الترشيح النانو في وضع إعادة التدوير الكلي باستخدام غشاء الشبه نفاذي Filmtec NF270-2540. أظهرت النتائج أن نفاذية المذيب (الماء المقطر) مماثلة لتلك المحصل عليها مع المحاليل المعدنية، حتى عندما نقوم بتركيز محلول التغذية الأولي ثلاثة أضعاف. أظهر برنامج المحاكاة شبه التجريبي (CHEAQS، MEDUSA) أن غالبية اللانثانوم والنيكل يكونا في شكلهما الحر، بنسبة 99.57% و 99.89% على التوالي. أظهرت الدراسة الانتشارية أنه لم يكن هناك فرق في الانتقال الكتلي بين اللانثانوم (III) والنيكل (II)، مما يشير إلى أن آلية الانتقال تعتمد على تأثيرات الشحنة وليس على حجم الأيون. وهذا يتوافق مع منطوق PCZ للغشاء. أظهرت عملية الترشيح النانو للأيونات تحويلاً بنسبة 16.07% عند ضغط غشائي فعال يبلغ 3.99 بار في غياب الضغط الأسموزي. في ظل هذه الظروف العملية، بلغت نسبة الاحتفاظ 99.44% لللانثانوم و 91.79% للنيكل من تراكيزات على التوالي 200 و 42 جزء في المليون. وبالإضافة إلى ذلك، حسن الأيون المضاد لكبريتات من قيمة احتفاظ كلا المعدنين، على الرغم من أن اللانثانوم كان أفضل احتفاظاً بدون الأيون المضاد لكبريتات عندما يكون موجوداً بنسبة أقل مع النيكل في الخليط.

الكلمات المفتاحية: الترشيح النانو، غشاء Fimatec NF270-2540، اللانثانوم (III)، والنيكل (II)، محاكاة، أيون مضاد.